

SÉRIE A. N° 1040

N° D'ORDRE :

1878

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean BARLOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS DE DÉPLACEMENT DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **19 JANV 1926** Décembre 1925 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

GUICHARD..... } *Examineurs.*
MAUGUIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 1040

N° D'ORDRE :

1878

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean BARLOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS DE DÉPLACEMENT DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

19 JANV 1926

Soutenues le 19 Décembre 1925 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

GUICHARD..... } *Examineurs.*
MAUGUIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.



<i>Professeurs</i>	{	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		GOUSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		JANET.....	Electrotechnique générale.
		WALLERANT.....	Minéralogie.
		ANDOYER.....	Astronomie.
		PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		HAUG.....	Géologie.
		H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
		G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
		C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
		G. URBAIN.....	Chimie minérale.
		EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		ABRAHAM.....	Physique.
		CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		LAPICQUE.....	Physiologie.
		VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
		COTTON.....	Physique générale.
		DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		C. FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
		LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
		LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		DANGEARD.....	Botanique.
		MAURAIN.....	Physique du Globe.
		MONTEL.....	Mathématiques générales.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.		
DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).		
JULIA.....	Mathématiques générales.		
N.....	Géographie physique.		
	{	HÉROUARD.....	Zoologie.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
		PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		AUGER.....	Chimie analytique.
		M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
		GUILLET.....	Physique.
		MAUGUIN.....	Minéralogie.
	{	BLARINGHEM.....	Botanique.
		MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A
MES PARENTS

Témoignage de profonde affection.

A

Monsieur G. URBAIN

Membre de l'Institut. Professeur à la Sorbonne.

Hommage reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS DE DÉPLACEMENT DES MÉTAUX

par M. JEAN BARLOT

INTRODUCTION

C'est l'observation fortuite de dendrites de cuivre, formées au contact d'un papier à filtrer imprégné de chlorure cuivrique, avec de la limaille d'aluminium, qui nous a incité à reproduire, puis à étudier les dendrites métalliques. Nous ne pensions pas alors que ce serait là le point de départ de multiples expériences sur les réactions de déplacement des métaux.

L'objet de ce travail est de jeter quelque clarté sur un groupe de réactions un peu spéciales, et qui paraissent à première vue bien différentes des réactions chimiques ordinaires. Il est surprenant de constater qu'elles ont été jusqu'à présent l'objet de peu de recherches, peut-être parce que les phénomènes chimiques et électriques y sont toujours intimement mêlés.

Les plus anciennes expériences, celles de Richter, datant de 1792, aboutirent à la détermination des nombres proportionnels des métaux, lesquels ne sont d'ailleurs pas autre chose que des équivalents électrochimiques. Plus près de nous, Ritter, indiqua que l'ordre suivant lequel se classent les métaux d'après leurs tensions électrolytiques, est justement le même que celui qui préside à leurs substitutions

réciproques dans les solutions. Mais, exception faite pour ces anciens travaux, et pour ceux, plus récents, de Nernst et de ses collaborateurs, les traités de chimie sont à peu près complètement muets sur la question.

On trouve, parmi les travaux publiés il y a quelques années, une étude intéressante sur le déplacement réciproque des métaux dans les solutions, mais cette étude a été faite en envisageant le problème d'un point de vue un peu spécial. En effet, une réaction de déplacement peut être considérée comme s'effectuant en deux temps : tout d'abord, un seul des deux métaux en présence est entièrement à l'état d'ions, tandis que l'autre est solide ; puis, au bout d'un certain temps, la précipitation du métal dissous s'effectue, et deux sortes d'ions métalliques coexistent dans la solution. M. Dauvé ⁽¹⁾ s'est proposé d'étudier cette seconde partie de la réaction, au moment où l'on peut admettre que le couple électrique formé par les deux métaux en présence, joue un rôle prépondérant. Il n'a fait que quelques considérations relatives à la première phase du phénomène de déplacement.

(Il y a aussi quelques indications dans un travail de Cossa ⁽²⁾, où il est parlé de l'action de l'aluminium sur les solutions métalliques. L'existence des dendrites d'argent et de cuivre est mentionnée ; l'auteur donne aussi quelques précisions sur le temps au bout duquel le déplacement peut être total).

Nous nous sommes efforcés particulièrement d'élucider le mécanisme de cette première phase, et d'appliquer ensuite à l'étude de la seconde, les conclusions déduites.

Cinq parties sont à distinguer dans notre mémoire :

1^o Etude de la précipitation métallique dans tous ses détails à l'aide d'une méthode nouvelle, en envisageant les différentes causes possibles de perturbation ;

(1) DAUVÉ, *Thèse de la Faculté des Sciences de Lille*, 1909.

(2) COSSA, *Nuovo Cimento*, t. III, p. 75.

2° Etude plus particulière des rapports entre les phénomènes électriques et la précipitation ;

3° Considérations sur le mécanisme des réactions de déplacement, et leurs rapports avec les réactions rythmiques ordinaires ;

4° Essai d'une explication théorique générale des réactions de déplacement, et du fonctionnement des piles ;

5° La dernière partie est consacrée plus spécialement à des applications, telles que la détermination des systèmes cristallins de certains métaux, et à la mise en évidence de deux variétés d'étain.

Qu'il nous soit permis, avant d'entreprendre l'exposé de nos recherches, d'adresser ici un souvenir ému à notre regretté maître, le professeur Boutroux, de la Faculté des Sciences de Besançon, dont les leçons si claires et si précises, ont été pour nous d'une grande utilité.

Nous sommes aussi particulièrement reconnaissant à M. le professeur Urbain, d'avoir bien voulu s'intéresser à nos travaux, et nous tenons à lui en exprimer toute notre respectueuse gratitude. Nous adressons en même temps nos sincères remerciements à MM. Guichard et Mauguin, qui nous ont accueillis avec tant d'amabilité, et dont les bienveillants conseils ont été pour nous d'un précieux secours.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Un métal existant à l'état d'ions dans une solution d'un de ses sels, peut souvent être déplacé, et précipité à l'état métallique par un autre métal ; il est nécessaire toutefois d'ajouter que le solvant ne doit pas être susceptible de donner un composé avec le métal déplacé, qui serait ainsi éliminé au fur et à mesure de sa production. C'est ainsi que du zinc chauffé avec une dissolution de chlorure de cobalt ne précipite pas du cobalt métallique, mais il disparaît peu à peu, en donnant une dissolution de chlorure de zinc et un dépôt d'hydrate cobalteux.

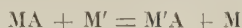
On explique la réaction de déplacement en disant que le métal précipité est *moins électronégatif* que l'autre ; ou encore, en employant la terminologie de Nernst, que sa *tension de dissolution* est trop faible pour lui permettre de rester à l'état d'ions dans la solution considérée, lorsque le second métal y est introduit. Tout métal, au contact d'un électrolyte, tendrait, d'après la théorie de Nernst, à émettre des ions positifs, donc à se charger négativement. Cette charge serait plus ou moins grande selon le métal considéré, et les phénomènes de précipitation seraient de simples conséquences des inégalités de charges prises par des éléments chimiques différents. Dans l'expérience classique du fragment de zinc qui, plongé dans une solution aqueuse de sulfate cuivrique, ne tarde pas à se recouvrir d'une gaine spongieuse et fragile de cuivre cristallisé, on admet que l'attraction électrostatique exercée par le zinc chargé négativement,

est suffisante pour « extraire » les ions cuivre positifs, et les faire passer à l'état métallique par neutralisation de leurs charges.

Cette simple expérience, faite ordinairement sans précautions spéciales, ne permet pas de se rendre compte des particularités de la précipitation du cuivre. Les auteurs admettent généralement que le couple électrique zinc-cuivre joue le rôle essentiel, et qu'il y a production d'un courant; toutefois ce courant ne pourrait être décelé, le système étant fermé sur lui-même.

Les réactions de déplacement sont remarquables à divers points de vue, et constituent pour ainsi dire une classe spéciale :

1° Si l'on désigne par M et M' deux métaux, et par A l'anion d'un sel, la réaction de déplacement,



indique une transformation irréversible, car le mélange de M'A avec M ne donne pas naissance à un nouveau système renfermant MA et M'. Dans le sens

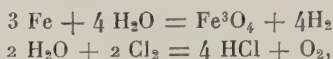


la transformation est pratiquement complète. Elle se fait avec une production considérable d'énergie électrique, énergie qui est précisément utilisée dans les générateurs hydro-électriques. La plupart du temps, on admet, avec Ostwald (1), que M cède sa charge à M', et que ce transfert amène la précipitation de M à l'état métallique. La réaction inverse :



ne se produit qu'autant qu'une énergie électrique étrangère est fournie au système par un générateur. Il semble bien que ceci marque une réelle différence avec des déplacements tels que ceux définis par les équations ci-dessous :

(1) OSTWALD, *Chimie inorganique*. Métaux, p. 259.



déplacements qui ne nécessitent pas l'apport d'énergie électrique pour être renversés.

2° Les réactions de déplacement des métaux présentent un autre caractère beaucoup plus important. Le métal qui précipite est presque toujours *cristallisé en dendrites*. Sur une lame de cuivre plongée dans une solution de nitrate d'argent, l'argent ne se précipite jamais sous forme d'un dépôt continu, mais constitue une gaine spongieuse. Dans quelques cas, dont nous parlerons plus loin, un métal peut pourtant, par déplacement, se recouvrir d'une couche mince d'un autre métal, ce revêtement ne paraissant pas présenter de solution de continuité.

Les divers auteurs qui ont étudié les réactions de déplacement ont suivi des techniques à peu près invariables; ces techniques sont indiquées en détail dans la thèse de M. Dauvé (p. 47 et suivantes); elles se ramènent à trois procédés distincts :

1° contact d'une goutte de solution avec une lame de métal ;

2° immersion complète d'un barreau métallique dans une solution ;

3° déplacement par deux métaux en contact.

Nous avons étudié les phénomènes de précipitation, non dans des volumes considérables de solutions, ce qui rend les observations très difficiles, mais dans des lames liquides, que nous avons obtenues d'abord en étalant les solutions sur des surfaces planes. Par la suite nous nous sommes servis de feuilles de papier non collé, imbibées de la solution à étudier ; ce procédé permet, comme nous allons le voir, de conserver et de fixer les précipités obtenus.

Voici le dispositif très simple avec lequel nous avons fait nos recherches. Sur une lame de verre, plane et horizontale, est étendue, en évitant avec soin toute bulle d'air, une feuille

de papier à filtrer, imprégnée d'une solution de chlorure cuivrique par exemple. Un fragment de zinc est placé sur la feuille, après avoir été nettoyé aussi parfaitement que possible, d'abord à la lime, puis à la toile émeri très fine (n° 00). Le tout est abandonné dans une enceinte fermée, de façon à réduire l'évaporation au minimum.

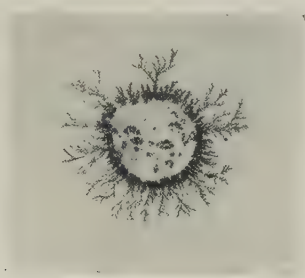


Fig. 1,

La réaction commence, dès la mise en contact, sur toute la surface du zinc baignant dans la solution, sans qu'aucun point du métal paraisse favorisé. Ceci est confirmé par l'observation au microscope, à condition toutefois d'employer du zinc pur, distillé et refondu. Le cuivre est déplacé, il traverse la feuille, et se dépose *entre le verre et la feuille de papier*. *Il ne se forme pas une couche métallique continue*, mais des arborisations plus ou moins flexueuses, disposées en éventail autour du zinc. Ces arborisations sont constituées par de véritables chapelets de cristaux de cuivre. Il est facile de s'en rendre compte. L'observation peut se faire directement en plaçant sur une lamelle porte-objet une large goutte de solution, dans laquelle on projette ensuite un fragment de zinc. L'épaisseur de la gouttelette est souvent trop considérable pour que l'observation puisse se faire sans variations de la mise au point ; il est avantageux de faire l'expérience en mettant sur le porte-objet un petit carré de papier non collé ;

l'image de la préparation est alors examinée avec une loupe, dans le miroir articulé qui sert d'ordinaire à l'éclairage du porte-objet. On se place dans les meilleures conditions possibles en se servant d'un miroir plan, et en éclairant en même temps, par un dispositif quelconque, la face inférieure de la préparation.

Les arborisations, ou « lignes de cristaux », qui prennent naissance, s'accroissent par leur extrémité libre ; elles portent quelquefois des ramifications, mais ne *se coupent pas* ; elles sont disposées avec une certaine régularité, comme des rayons autour d'un centre. Nous dirons que cette formation centrifuge peut s'expliquer en admettant que la décomposition du sel dissous est l'œuvre du couple électrique zinc-cuivre.

La figure 1 représente un « spectre de déplacement » photographié en vraie grandeur : la tache sombre centrale correspond au contact d'un disque circulaire de zinc ; on peut suivre facilement les différentes lignes de cristaux ⁽¹⁾. Les photographies ont été faites, soit par réflexion, en éclairant fortement la préparation adossée à un support opaque, soit directement, par transparence, à la lumière naturelle, en fixant verticalement par exemple, la plaque de verre contre une fenêtre.

On peut aussi, du moins dans la plupart des cas, conserver la feuille de papier elle-même, et le métal déposé, après les avoir séparés de la lame de verre. Le dépôt métallique est généralement beaucoup plus adhérent au papier qu'au verre ; mais, il faut pour cela que ce dernier ait été nettoyé aussi parfaitement que possible. On doit procéder à des lavages successifs, avec l'acide chlorhydrique dilué, l'ammoniaque, l'eau distillée et l'alcool. Il faut éviter d'exercer sur le verre un frottement trop accentué. Quand la précipitation est ter-

(1) La figure 1 *bis* représente un spectre de déplacement grossi deux fois, et obtenu avec un bloc de zinc parallépipédique.

minée, on enlève le fragment de métal qui a servi au déplacement, et on lave longuement, d'abord à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'eau courante, de façon à éliminer complètement tous les produits susceptibles d'entrer en dissolution. Cette précaution est essentielle, pour assurer

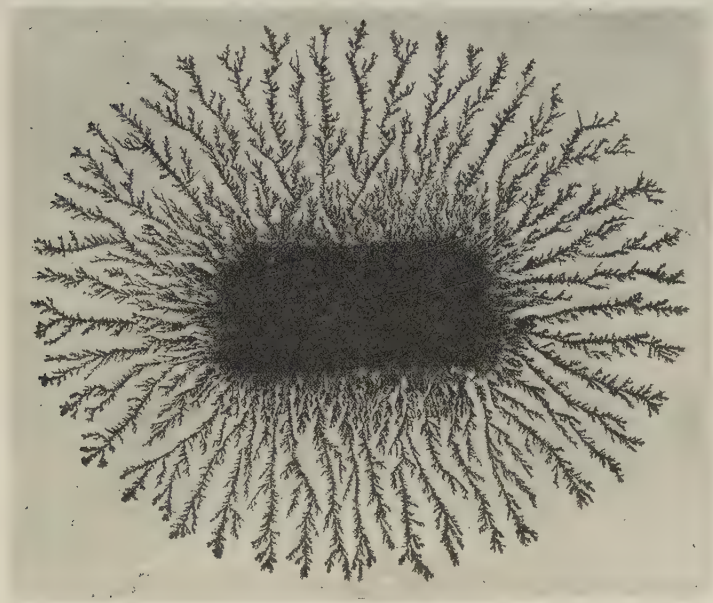


Fig. 1 bis.

la conservation ultérieure de l'échantillon. Ensuite, en maintenant la préparation sous l'eau (un bac pour lavage de photographies est tout indiqué pour cette opération), on fait glisser légèrement le papier sur le verre : il ne doit rien rester sur celui-ci. La feuille est placée sur un double de papier buvard, de façon à y laisser la plus grande partie de son eau. Pendant ce temps, la lame de verre, essuyée avec soin, est recouverte d'une dissolution de gomme pure, assez visqueuse,

et de façon à obtenir une couche uniforme d'environ un millimètre d'épaisseur.

Sur la surface ainsi préparée, on étend lentement, sans exercer de pression, et en évitant les bulles d'air, la feuille portant le spectre métallique, de telle manière que le métal soit en contact immédiat avec la gomme. L'ensemble est placé dans une étuve, chauffée à 105-110°. La gomme pénètre entre les fibres du papier, et lui donne ainsi un aspect translucide. La feuille et la lame de verre ont des coefficients de dilatation différents, et bientôt, sous l'influence de la chaleur, le papier portant les dendrites métalliques se sépare complètement du verre. Le métal se trouve ainsi recouvert d'une légère couche de gomme sèche ; dans ces conditions il peut se conserver sans oxydation sensible pendant plusieurs années (Des préparations faites en juillet 1914 étaient à peu près intactes en 1923).

Cette manipulation est assez délicate à bien réussir ; elle n'est possible, comme nous l'avons fait remarquer, qu'autant que le métal n'adhère pas au verre : elle réussit très bien par exemple avec l'étain et le cadmium. Lorsque, malgré les précautions prises, l'adhérence du métal au verre risque de se produire, on peut opérer différemment. Si un rapide essai préliminaire en a montré la nécessité, on recouvre la plaque de verre d'une mince couche de paraffine pure, étendue aussi uniformément que possible, et c'est sur celle-ci que l'on place la feuille imbibée de dissolution. Pour la conservation, il suffit, après avoir procédé au lavage comme dans le cas précédent, de dissoudre la paraffine dans le xylol, et de terminer ensuite la manipulation comme il est indiqué ci-dessus. On peut aussi chauffer légèrement la plaque : la paraffine fond ; on décolle la feuille, et on la débarrasse de la paraffine qu'elle retient par un dissolvant approprié. Cette seconde méthode a l'avantage d'utiliser très peu de dissolvant. C'est en opérant comme il vient d'être indiqué que nous avons pu conserver, au début de nos recherches, les

dendrites de cuivre et surtout celles de plomb, qui adhèrent volontiers au verre.

Par la suite nous avons modifié complètement cette façon d'opérer. Ayant d'abord vérifié que les dendrites se produisent sur une lame de gélatine avec les mêmes particularités que sur une plaque de verre, nous nous sommes définitivement arrêté au procédé suivant, pour assurer d'une façon aussi simple que possible, la préparation des spectres métalliques destinés à être conservés. On sait qu'une dissolution de gélatine dans l'eau, étendue sur une lame de verre, abandonnée par évaporation, une mince pellicule adhérant étroitement au support; sous l'action de divers composés, tels que certains sels d'urane ou de fer, les aluns, le formol, etc., cette couche de gélatine devient complètement insoluble dans l'eau. On peut ensuite la séparer de son support par immersion dans l'eau chaude, ou en la soumettant, à froid, à l'action de diverses solutions, telles que l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (4 à 5 o/o), ou encore une dissolution de quelques grammes de carbonate de soude dans un litre d'eau. La photocollographie met constamment à profit cette remarquable propriété pour réaliser le pelliculage des clichés. Le mode opératoire peut être le suivant. Une dissolution aqueuse de gélatine à 2 o/o est versée sur la plaque de verre; on la répartit régulièrement, de telle sorte que l'épaisseur moyenne soit d'environ 1 mm. Après dessiccation à la température ordinaire, la plaque est plongée dans une solution de formol à 5 o/o, pendant dix à quinze minutes, puis lavée à l'eau distillée. Sur le support ainsi préparé on place, sans précautions spéciales, la feuille de papier imprégnée de solution, puis le fragment de métal.

Quand la réaction est terminée, on procède au lavage comme à l'ordinaire, puis, avant séchage complet du papier, on étend sur la préparation une nouvelle couche de solution de gélatine, à 3 ou 4 o/o; on insolubilise par traitement au formol comme précédemment. L'emploi d'une solution de

gélatine plus concentrée, est justifiée uniquement par le fait que le papier sur lequel elle est appliquée renferme encore de l'eau. On plonge ensuite la plaque dans l'eau chaude, ou dans une solution froide à 5 o/o d'acide chlorhydrique, pour produire, en quelques minutes, le décollement complet. On obtient ainsi, en une seule opération, une feuille translucide, dans laquelle le spectre métallique se trouve enrobé, et protégé du contact de l'air par une double couche de gélatine formolée.

Un grand nombre de spectres ont été étudiés et photographiés, ou conservés d'après la technique ci-dessus. Avant d'aller plus loin, et d'examiner le mécanisme des réactions de déplacement, nous indiquerons rapidement les principaux résultats, fruits d'une première étude expérimentale.

1° Il est possible d'obtenir des spectres avec beaucoup de sels métalliques. En général un métal déplace un autre métal lorsqu'il est plus électronégatif que lui, et l'on peut souvent prévoir la précipitation ou l'absence de réaction, en consultant les tables qui donnent les tensions de décomposition électrolytique pour les différents cathions. Certains métaux, tels que le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel ⁽¹⁾, etc., ne sont pas précipitables à l'état métallique, parce qu'ils entrent en réaction avec la solution, au fur et à mesure de leur mise en liberté. Nous avons déjà indiqué précédemment que, par action du zinc sur une solution de chlorure de cobalt, il se forme, non pas du cobalt métallique, mais un dépôt d'hydrate cobalteux ; on peut admettre que le cobalt qui prend naissance est incapable de subsister dans la solution, et réagit aussitôt avec les éléments de l'eau. En fait, la réaction est assez lente, et on observe un dégagement de bulles d'hydrogène, tandis que la solution se décolore progressivement.

D'autres éléments, à tendance métalloïdique, tels que l'an-

(¹) BECQUEREL, *C. R.*, 1844, p. 449.

timoine, le tellure, le platine, l'or, ne donnent généralement pas de dendrites, mais se précipitent en masses plus ou moins compactes, qui restent en contact immédiat avec le fragment de métal ayant produit le déplacement.

Un cas très intéressant, récemment étudié au point de vue électrique ⁽¹⁾, est celui du phosphore blanc en contact avec des solutions cuivriques. Toujours avec le dispositif précédemment décrit, nous avons étudié cette réaction ; un fragment de phosphore, placé sur une feuille imprégnée de sulfate de cuivre, ne tarde pas à se recouvrir d'un enduit rouge, cristallisé, de cuivre métallique. Mais, il ne se forme pas de dendrites, et le cuivre, au lieu de s'étaler entre la feuille de papier et le verre, « grimpe » le long de la surface latérale du fragment de phosphore ; il le recouvre bientôt complètement. D'après Bird et Diggs, il s'agirait d'un véritable dépôt électrolytique. Le phosphore serait négatif par rapport au cuivre, et, la mesure de la force électromotrice de la cellule phosphore-cuivre donnerait 0,35 volt.

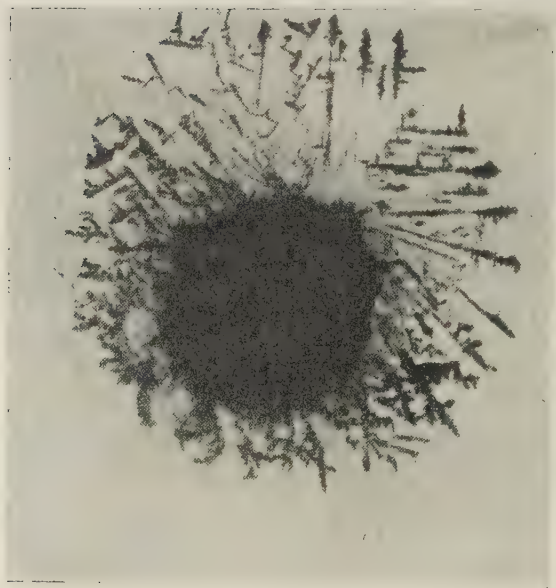
Nous résumons ci-dessous, sous forme de tableau, la liste des principales expériences faites. Dans la colonne de gauche se trouvent les divers métaux, placés par ordre « d'électro-négativité » décroissante. A la même hauteur, dans la colonne de droite, nous avons indiqué les cathions des sels sur lesquels les réactions de déplacement ont été effectuées. A titre documentaire, nous avons fait figurer, en face de chaque métal, la tension de décomposition électrolytique correspondante.

Nous n'avons pas étudié les sels de gallium et d'indium.

2° Pour que le déplacement soit possible, *il est nécessaire que le métal dissous soit à l'état d'ions.*

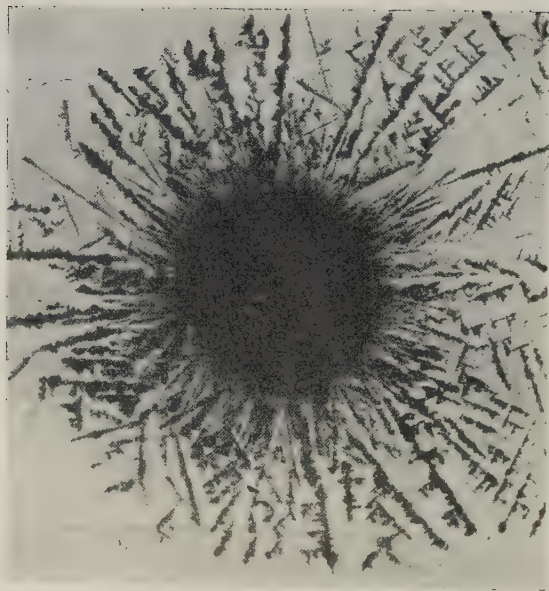
Le tétrachlorure d'étain, dissous dans l'alcool éthylique anhydre, n'est pas du tout décomposé par une tige d'alumi-

⁽¹⁾ R. M. BIRD et S. H. DIGGS, *Am. Chem. Soc.*, t. XXXVI, p. 1382-93, 1914.



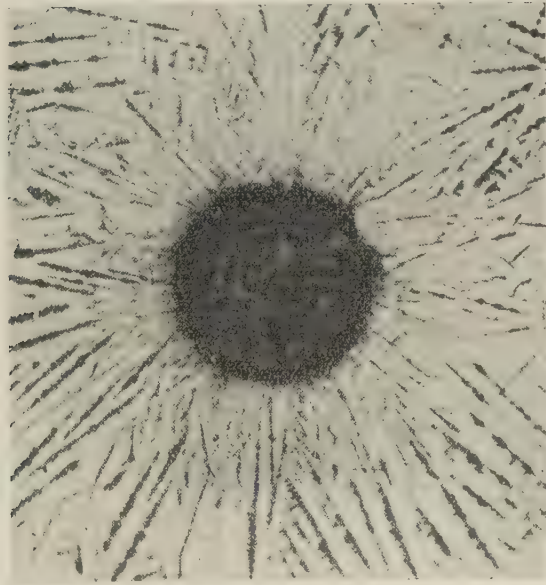
I

La solution de chlorure stanneux utilisée renfermait
48,6 o. o environ.



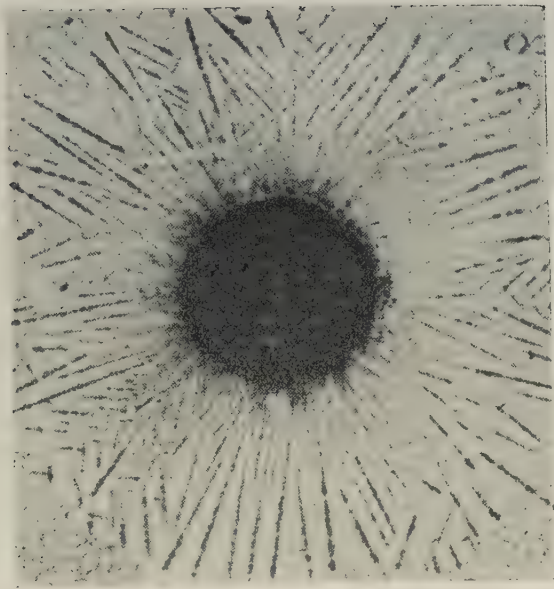
II

La solution renfermait 24,3 o'o d'étain.



III

La solution renfermait 12,1 o/o d'étain.



IV

La solution renfermait 6,08 o/o d'étain.

Fig. 2.

nium pur, après plusieurs heures de contact, à la température de l'ébullition. L'addition de quelques gouttes d'eau provoque une réaction immédiate et violente, souvent accompagnée de projections. La même expérience peut être réalisée avec le tétrachlorure d'étain anhydre.

Pour cette raison nous n'avons pu obtenir du mercure cristallisé, en essayant de déplacer ce métal d'une solution de chlorure mercurique dans l'alcool, à la température de 60° au-dessous de zéro.

Métaux	Tensions	Sels employés
Magnésium.	+ 1,50	Sels de Cd, Tl, Sn, Pb, Cu, Bi, Ag, Pt, Au,
Aluminium.	1,27	» id.,
Zinc . . .	0,80	» id.,
Fer . . .	0,66	» Cd, Tl, Cu, Ag,
Nickel . . .	0,60	» Cd, Sn (Cu, K).
Cobalt . . .	0,45	» Cd, Sn, Cu,
Cadmium . .	0,43	» Tl, Sn, Pb, Cu, Bi, Ag,
Thallium . .	0,39	» Cu, Ag,
Etain . . .	0,19	» Pb, Cu, Bi, Pt, Au,
Plomb . . .	0,16	» Cu, Bi, Ag.
Cuivre . . .	— 0,32	» Bi, Ag, Pt, Au.
Bismuth . .	0,35	» Ag
Mercure . .	0,75	» Ag
Argent . . .	0,77	» Au
Platine . . .	0,86	
Or	1,07	

3° La vitesse de formation des spectres métalliques est variable : avec une solution décimale de nitrate d'argent et un fragment de cuivre, il suffit de quelques minutes pour obtenir des dendrites d'argent de plus de 2 cm. de longueur ; avec le système nitrate de plomb-zinc, placé dans les mêmes conditions, il faut plus de dix heures pour arriver à un résultat comparable.

Pour un sel déterminé, la vitesse avec laquelle le déplacement s'effectue varie suivant la concentration de la solution :

le déplacement se fait d'abord de plus en plus rapidement, au fur et à mesure que la concentration diminue ; puis, à partir d'une certaine dilution, variable suivant les cas envisagés, cette vitesse n'augmente plus, et peut même tendre vers zéro. Si l'on considère une série de sels d'un même métal, *la forme des dendrites est invariable ; elle est caractéristique du cation*. Mais, la vitesse avec laquelle se fait le dépôt dépend de la nature de l'anion ; il peut même arriver que la précipitation soit nulle. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

La photographie ci-contre montre clairement les variations d'aspect que présentent les spectres métalliques, quand différentes conditions expérimentales subissent des changements. Les quatre réactions ont été mises en train simultanément. Les spectres métalliques ont pris des développements très inégaux ; mais, toujours, la symétrie quadratique de l'étain déposé est visible. Les taches noires circulaires correspondent aux surfaces de contact des fragments de zinc avec les solutions de chlorure stanneux.

Localisation du dépôt. Rôle nul de la pesanteur.

Dans la description de l'expérience fondamentale, nous avons insisté sur un détail remarquable : les dendrites métalliques, après avoir traversé le papier dans la région où le contact est réalisé avec le fragment de métal, se forment exclusivement entre le papier et la plaque de verre.

Nous nous sommes efforcés, indépendamment de toute hypothèse sur les phénomènes électriques pouvant accompagner les réactions de déplacement, de rechercher si cette localisation du métal précipité était simplement imputable à l'action de la pesanteur. A cet effet, nous avons réalisé deux séries d'expériences simples, dont voici le détail.

I. — Expériences des retournements.

Un système zinc-chlorure de cuivre est disposé sur une lame de verre horizontale, dans l'ordre normal, c'est-à-dire, en allant de haut en bas : zinc, papier imbibé de chlorure de cuivre, verre. Lorsque le spectre métallique a atteint un certain développement (1 cm. de rayon, par exemple) et que le cuivre se dépose entièrement entre le papier et le verre, l'ensemble du système est retourné de 180° par rapport à sa première position, c'est-à-dire sens dessus-dessous. Le zinc peut être maintenu en place par une bande de caoutchouc.

Si la pesanteur joue un rôle dans la formation du dépôt, les dendrites de cuivre doivent traverser le papier, et continuer à se développer à sa surface extérieure ; pour une nouvelle rotation de 180° , elles devraient revenir sur le verre. L'expérience, faite ainsi que nous venons de l'indiquer, donne un résultat négatif ; mais, à elle seule, elle n'est peut-être pas suffisamment concluante.

En effet, on peut objecter que la pesanteur agit, mais que son action n'est pas assez considérable pour obliger les cristaux de métal à traverser le milieu peu perméable constitué par les fibres du papier. C'est pour cela que nous avons fait de nouvelles expériences, avec des systèmes inversés dès le début, c'est-à-dire constitués, en allant de bas en haut, par un fragment métallique, une feuille de papier imprégnée de solution et une lame de verre. Ici encore, les résultats obtenus permettent de conclure que la pesanteur ne joue aucun rôle.

A priori, la localisation du métal précipité entre le papier et le verre, peut être attribuée simplement au fait que les lignes de cristaux doivent avoir plus de facilité pour s'accroître dans un liquide que dans les fibres feutrées du papier. En réalité la question est beaucoup plus compliquée. Il semble que l'on peut délibérément écarter l'hypothèse d'une action chimique exercée par le métal sur le verre. Sans qu'il soit possible actuellement de préciser ce point, il n'est

pas invraisemblable de penser que ce sont des forces capillaires ou électriques qui interviennent. On conçoit que le champ électrique qui accompagne, comme nous le démontrerons, les réactions de déplacement, produise une électrisation superficielle du verre, et, par un effet d'influence électrostatique, une sorte de fixation des lignes de cristaux.

Si l'obstacle mécanique opposé par le feutrage du papier était seul à considérer, il y aurait autant de raisons pour que le dépôt se forme à la partie supérieure du papier, où la couche liquide est assez épaisse : or, ceci ne se produit que très rarement. On peut mettre en évidence le rôle qu'exerce le support sur le dépôt formé à sa surface ; pour cela, il suffit d'essayer de faire un spectre métallique sur une feuille de papier fixée seulement par sa périphérie. On constate que le métal n'est plus localisé à la partie inférieure, mais réparti également à la surface du papier ou dans les interstices des fibres.

Nous avons pu obtenir, dans deux cas bien spéciaux, un dépôt métallique à la surface extérieure du papier. Dans un premier essai, nous avons utilisé des solutions différentes, superposées par ordre de densité. Le papier est imprégné d'une dissolution concentrée de chlorure de zinc ; on le recouvre ensuite avec précaution d'une couche de chlorure de cuivre dilué : dans ces conditions, les dendrites de cuivre se forment à la surface, quand un fragment de zinc est placé sur le papier. Une seconde expérience a été faite en mettant à profit l'action oxydante de l'air, action qui s'exerce naturellement en surface. Le zinc ne déplace pas le cuivre d'une solution d'iodure cuivreux dans l'hyposulfite de sodium ; au contact de l'air, la précipitation par le zinc se fait très lentement et d'une façon incomplète. Le zinc et la solution étant sur une lame de verre, on voit apparaître au bout de quelques heures, les premiers cristaux de cuivre ; puis, en deux ou trois points, le dépôt s'étend et donne des rameaux dendritiques. Le déplacement a été rendu possible par suite d'une

lente transformation du sel cuivreux en sel cuivrique. Dans une atmosphère non oxydante, azote ou gaz carbonique, l'expérience est négative.

Il semble qu'il y a un certain parallélisme entre nos expériences et les faits qui ont été mentionnés par Titof et Lévi ⁽¹⁾ ; dans leur mémoire sur la séparation électrolytique du zinc à la surface d'une solution, ces auteurs indiquent que le dépôt peut se présenter sous forme lamellaire, lorsque la surface du bain est recouverte d'une couche d'huile. Ceci confirme d'ailleurs des observations antérieures, faites par Mylius et Fromm ⁽²⁾. Le phénomène signalé est général : il a été observé pour divers métaux, tels que Zn, Fe, Co, Cd, Cu, Ag, etc. L'épaisseur de la couche d'huile qui recouvre le bain est sans importance. La lame métallique se forme au contact de la couche huileuse et de la solution ; il semble que la face tournée vers l'huile soit mouillée par celle-ci. Dans nos expériences, le métal se dépose au contact du verre et de la solution ; de plus, il est souvent adhérent au verre. Il se peut que la plaque de verre joue ainsi un rôle analogue à celui de la couche d'huile.

II. — Expériences des lames verticales.

On peut étudier la formation des spectres métalliques à l'aide du dispositif décrit ci-dessus, mais placé verticalement. Le métal employé pour réaliser le déplacement est maintenu en contact avec la feuille de papier au moyen d'une bandelette de caoutchouc. L'ensemble du système plonge à sa partie inférieure dans la solution saline, de façon que le papier soit constamment imprégné de liquide par action capillaire. On ne constate pas de changement sensible dans l'aspect du dépôt : les ramifications métalliques sont égale-

⁽¹⁾ TITOF et LÉVY, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XLVI, p. 909-934, 1914.

⁽²⁾ MYLIUS et FROMM, *Wied. Ann.*, t. LIX, p. 593, 1894.

ment développées dans les différentes directions, entre le verre et le papier.

Il est bon que la feuille de papier ne soit pas de dimensions trop réduites ; si l'on examine le système lame de verre-papier placé verticalement, et plongeant dans la solution, on voit que l'épaisseur de la couche liquide est toujours plus grande vers la surface du liquide qu'à la partie supérieure de la feuille de papier. Si la partie émergée n'a que quelques centimètres de haut, on peut dire que la lame liquide a une épaisseur variable, qui va constamment en diminuant, à mesure que l'on s'élève au-dessus de la surface libre de la solution. Ceci peut amener une dissymétrie dans le spectre métallique. Cet inconvénient n'existe plus quand la feuille de papier est suffisamment grande : à partir de quelques centimètres au-dessus de la solution, l'épaisseur de la couche liquide verticale reste sensiblement constante.

Nous avons réalisé une autre expérience avec un système double, composé de deux plaques de verre parallèles, recouvertes chacune d'une feuille de papier. Un fragment de métal est maintenu en contact avec ces deux feuilles ; le tout est disposé verticalement, comme dans le cas précédent. Si l'épaisseur du fragment de métal est faible (1/2 mm. par exemple), le liquide peut se maintenir par capillarité entre les deux feuilles de papier ; on observe trois dépôts régulièrement développés : un sur chaque lame de verre, un autre entre les deux feuilles ; celui-ci ne couvre pas une surface aussi grande que les deux autres.

De ce qui précède, on peut déduire que la disposition régulière des lignes de cristaux autour du fragment métallique central est due à une force autre que la pesanteur. Nous allons établir que cette force est vraisemblablement d'origine électrique.

CHAPITRE II

MÉCANISME PROBABLE DES RÉACTIONS DE DÉPLACEMENT

Quand dans une réaction de déplacement, un bloc de métal pur réagit sur la solution d'un sel, la précipitation se fait en tous les points de la surface de contact. Cependant, dans la



Fig. 3.

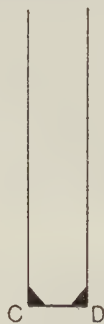


Fig. 4.

plupart des cas, une usure inégale du métal qui se dissout peut être constatée.

Supposons un morceau de zinc, ayant rigoureusement la forme d'un cylindre circulaire droit, et reposant par une de ses bases, sur une feuille de papier imprégnée d'une solution cuivrique. Si l'attaque était parfaitement régulière, le cylindre de zinc, supposé homogène, devrait diminuer de hauteur et, en quelque sorte, s'enfoncer, mais sans que sa forme soit modifiée en quoi que ce soit. En fait, la circonfé-

rence de base est une région qui se désagrége plus rapidement que le reste du volume ; au bout de peu de temps, le zinc n'est plus cylindrique, et une coupe faite suivant l'axe vertical donnerait un aspect analogue à celui représenté ci-contre : la portion *ab* est droite, mais *c* et *d* sont des courbes.

On peut dire que l'usure plus rapide des régions *c* et *d* s'explique par ce fait, que l'action chimique exercée par un

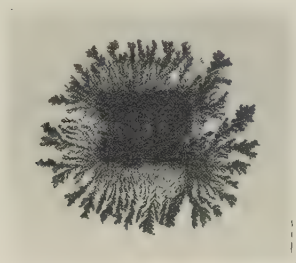


Fig. 5.

liquide sur un solide est plus vive aux points où la courbure moyenne est plus grande ⁽¹⁾. Quand un solide touche un liquide avec lequel il réagit, la surface de contact se modifie, de façon à ce que le volume immergé offre le plus de symétrie possible : cette surface tend à devenir sphérique.

Si l'on considère un cylindre plongé dans une solution avec laquelle il réagit chimiquement, il semble évident que les régions C et D, appartenant pour ainsi dire à deux surfaces de réaction, la surface latérale et la surface de base, doivent disparaître plus rapidement que le reste du volume. La réalisation expérimentale se fait sans difficultés ; l'extrémité d'une tige cylindrique de zinc, plongée dans une solution de chlorure cuivrique, prend très vite la forme d'une calotte sphé-

(¹) LUGG, *C. R.*, t. CLXXII, p. 1287, 1921.

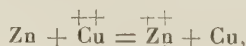
rique. Dans le cas envisagé plus haut, la portion *ab* reste plane du fait de la pression exercée par la masse du cylindre ; mais, quand cette masse est assez faible (voisine de 1 dg. par exemple), et le diamètre inférieur à 5 mm., c'est la forme sphérique qui prend naissance ; ceci entraîne la chute du cylindre.

Cette dissolution plus rapide des arêtes du solide ne peut se produire que si le liquide mouille le bloc de métal par action capillaire ; une couche isolante de vernis ou de paraffine empêche totalement ce phénomène accessoire. La photographie 5, permet de se rendre compte que les dendrites sont beaucoup plus serrées dans les régions correspondant aux aspérités les plus marquées du fragment de zinc.

Cette remarque préliminaire étant faite, nous allons essayer de pénétrer plus profondément le mécanisme et les particularités des réactions de déplacement. Les idées actuelles sur ce sujet ne sont pas toujours très précises. La plupart des traités évitent de donner la moindre explication, ou se bornent tout au plus à reproduire ce qu'on trouve dans la Chimie inorganique d'Ostwald (¹) ; dans une réaction, telle que :



l'ion $\overset{++}{\text{Cu}}$ cède sa charge au zinc, qui entre en solution, tandis que lui-même passe à l'état métallique. Un tel transport de charges devrait, par définition, donner naissance à un courant électrique ; il n'en serait rien, parce que les décharges se font à l'intérieur du liquide. Abstraction faite de l'anion du sel, la réaction de déplacement peut s'écrire :



et le phénomène essentiel est le passage du cuivre de l'état d'ions à l'état métallique.

Nous avons eu déjà l'occasion de mentionner très briève-

(¹) OSTWALD, *Chimie inorganique*, Métaux, p. 259.

ment les idées de Nernst sur les réactions de ce genre. Le rôle principal serait joué par les tensions de dissolution des métaux. Le déplacement d'un métal par un autre au sein d'une solution serait déterminé uniquement par la valeur de ces tensions pour chacun des deux éléments, à condition qu'il n'y ait pas de phénomènes chimiques secondaires dans lesquels ces éléments puissent entrer en jeu. Au lieu d'admettre que cette tension de dissolution est une tendance qui pousse les ions positifs des métaux à passer en solution, nous croyons que le rôle joué par les électrons a une importance de premier ordre. Ils tendent à s'échapper du métal, et nous leur attribuons une tension d'expansion déterminée. C'est ainsi que les électrons du zinc ont une tension d'expansion supérieure à celle des électrons du cuivre. On peut alors concevoir la précipitation du cuivre par le zinc comme s'opérant suivant le processus ci-dessous : au contact de la solution le zinc abandonne des électrons, qui, neutralisant les charges des ions Cu^{++} , les font passer à l'état métallique. En même temps les ions Zn^{++} se dissolvent. L'équilibre ne pouvant s'établir, l'émission des électrons continue jusqu'à déplacement total, si le zinc est en excès.

Quelles que soient d'ailleurs les conceptions que l'on puisse se faire du mécanisme des réactions de déplacement, il est un fait expérimental avec lequel on est obligé de compter. Le dépôt d'un métal, tel qu'on l'obtient dans l'expérience fondamentale précédemment décrite, est constitué par des *faisceaux de dendrites* ; il n'est pas réparti uniformément sur la surface de la plaque qui sert de support, au moins lorsque l'essai est fait sur une lame non-conductrice de l'électricité. Cette constatation n'est pas d'accord avec l'hypothèse d'une attraction exercée par le zinc sur les ions Cu^{++} ; cette attraction devrait avoir pour résultat de faire accomplir, dans le sein du liquide, un trajet plus ou moins

long aux ions porteurs de leurs charges. Si un tel afflux d'ions Cu^{++} se produisait, il n'y aurait aucune raison pour que, ces ions arrivant au contact de leurs prédécesseurs déjà déchargés, ne se déposent pas d'une façon continue. On peut objecter que la vitesse avec laquelle les ions Cu^{++} se déplacent dans l'électrolyte n'est pas suffisante pour permettre d'arriver à ce résultat ; mais alors, il y a, dans la formation des spectres de déplacement, d'autres particularités qui demeurent inexplicables. C'est ainsi qu'une ligne de cristaux se développe très rapidement dans sa région terminale ; elle se ramifie latéralement avec une lenteur relative ; les deux vitesses d'accroissement sont souvent dans le rapport de 1 à 5. De plus, la vitesse de développement de l'extrémité d'une dendrite, est de beaucoup supérieure à la vitesse de diffusion d'un ion ; elle peut être quelquefois de l'ordre d'un demi-centimètre par seconde. L'observation de tous ces détails est particulièrement nette dans le cas du déplacement de l'étain du chlorure stanneux par le zinc ou l'aluminium.

A notre avis, le contact du métal avec l'électrolyte a pour effet de créer un champ électrostatique, dont la distribution et la densité superficielle peuvent être représentées par des surfaces analogues à celles que l'on rencontre dans l'étude des cas les plus classiques. Il est probable d'ailleurs, et ceci est conforme aux travaux de nombreux expérimentateurs ⁽¹⁾, qu'il n'y a pas, à proprement parler, création du champ ; le métal serait déjà recouvert d'une couche électrique à l'air libre ; le contact avec l'électrolyte ne contribuerait qu'à augmenter la densité de cette couche.

Dans le cas du système sulfate de cuivre-zinc, les ions Cu^{++} , qui seront dans la zone de contact du zinc avec la solution, se transformeront immédiatement en métal ; étant en communication avec le zinc, ils offriront aux électrons contenus

⁽¹⁾ LODGE, *Phil. Mag.*, 49, p. 351 et 454, 1500.

dans celui-ci un chemin où la résistance électrique sera bien inférieure à celle du liquide. Ainsi la transformation se poursuivra, en s'éloignant du centre avec une vitesse considérable.

Une autre preuve, qui vient à l'appui de cette conception, est fournie par une observation intéressante, dont nous reparlerons plus loin, en détail, dans la partie expérimentale. *Une dendrite brisée au cours de sa formation, non*

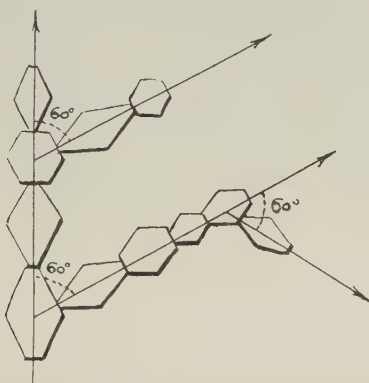


Fig. 6.

Système hexagonal. Schéma de la ramification dendritique

seulement ne se développe plus, mais se redissout en partie ; ce qui indiquerait que le métal précipité ne se maintient en équilibre avec la solution que grâce à un excès d'électrons.

Un métal qui se dépose dans une réaction de déplacement est cristallisé : c'est encore une raison pour que la formation d'un dépôt régulièrement réparti sur la surface du support, ne soit pas favorisée. L'observation au microscope donne à ce sujet de précieux renseignements. On voit que les lignes de cristaux sont constituées par de véritables chapelets de petits polyèdres métalliques. S'il s'agit, par exemple, d'un métal cristallisant dans le système hexagonal, on peut voir

que chaque ligne de cristaux est formée de petites lamelles hexagonales. Ces hexagones ne sont pas disposés sans ordre, mais toujours de telle façon que deux cristaux adjacents aient leurs axes cristallographiques parallèles. L'aspect observé est analogue à celui représenté sur la figure ci-contre. La plupart des hexagones sont déformés, parce que la vitesse avec laquelle se fait leur développement dans les directions des différents axes, n'est pas uniforme. Ceci peut être facilement constaté en examinant les cristaux en cours de formation. De place en place, d'autres cristaux se greffent latéralement ; ils peuvent devenir à leur tour les origines de nouvelles lignes de cristaux ; la ramification se poursuit plus ou moins rapidement, mais toujours le parallélisme des axes est respecté, quand on considère deux cristaux voisins. Les électrons issus du métal qui produit la réaction de déplacement, tendent à s'échapper en suivant les chemins où la résistance est moindre ; ils choisissent d'abord le métal précipité de préférence au liquide ; de plus, la constitution des dendrites, et la disposition des cristallites, semblent indiquer, en conséquence, que la résistance est minimum dans la direction des axes. La formation des dendrites serait donc due à des différences de conductibilité électrique.

En somme, on peut expliquer la production des spectres de déplacement en admettant que les ions du métal en solution sont soumis à deux sortes d'actions :

1° Le contact métal-liquide donne naissance à un champ électrique. La réaction de déplacement s'effectue constamment dans ce champ, ce qui détermine la disposition générale des lignes de cristaux. Si aucune influence perturbatrice ne se faisait sentir, on aurait probablement un spectre de déplacement dont l'aspect serait comparable à celui que l'on observe, quand un seul pôle magnétique oriente de la limaille de fer.

2° Le dépôt métallique qui prend naissance cristallise ; c'est-à-dire qu'il est soumis, au moment de sa formation, à

des forces d'une nature particulière, qui l'obligent à prendre une structure anisotrope déterminée.

On observe la résultante de ces deux sortes de causes, et, suivant les cas, c'est l'un ou l'autre groupe d'actions qui joue le rôle prépondérant. Le cadmium, précipité de ses sels par le zinc, et surtout le cuivre, déplacé dans les mêmes conditions, donnent des spectres de déplacement très réguliers; les lignes de cristaux, rayonnantes, sont disposées régulièrement et assez peu ramifiées. Les cristallites sont petits, et il est rare qu'il y en ait plus d'une dizaine à la suite les uns des autres, disposés le long d'un axe commun.

D'autres métaux, tels que le thallium, le plomb, et surtout l'étain, se comportent très différemment. La précipitation de l'étain par l'aluminium, à partir d'une solution de chlorure stanneux, donne de grandes aiguilles brillantes, très droites, et se développant avec une vitesse considérable; elles sont constituées par un grand nombre de petites lamelles quadratiques, alignées suivant la direction d'un axe binaire. Il n'y a que quelques petites ramifications sans importance. Dans les mêmes conditions, mais en remplaçant l'aluminium par le zinc, les bifurcations des dendrites sont beaucoup plus nombreuses, et l'aspect du spectre de déplacement est complètement changé. L'étain qui se dépose dans les deux cas est de symétrie quadratique; les lignes de cristaux secondaires se détachent des principales à angle droit, et leur croissance dans cette nouvelle direction à 90° de la précédente, se continue avec la même rapidité, quelquefois sur plusieurs centimètres de longueur. Puis de nouvelles ramifications prennent naissance, et le spectre de déplacement n'a plus que des analogies lointaines avec celui que l'on aurait pu théoriquement prévoir. L'importance considérable des forces de cristallisation apparaît dans ce fait qu'elles sont capables d'imprimer une déviation énorme au trajet normal des électrons, ceux-ci tendant, avant tout, à s'éloigner du bloc de zinc central. Dans les dendrites métalliques de

symétrie hexagonale, les ramifications se font toujours en s'éloignant du centre ; l'angle de bifurcation est voisin de 60° . Très rarement, et seulement dans les parties terminales des dendrites, on rencontre de courtes lignes de cristaux qui reviennent en arrière sous un angle voisin de 120° .

Étude expérimentale.

Nous n'avons pas essayé, dans ce travail, d'aborder l'étude des forces de cristallisation, pour lesquelles nous ne possédons pas actuellement de moyens d'investigation efficaces ; mais, nous avons réussi, par de nombreuses expériences, à mettre en évidence l'existence des phénomènes électriques qui accompagnent la précipitation des métaux. Comme nous le verrons plus loin, cela nous a permis d'étayer solidement notre hypothèse concernant le rôle des électrons, et, d'autre part, de tirer toute une série de conséquences intéressantes, notamment en ce qui touche à la théorie générale de l'électricité de contact et au fonctionnement des éléments hydro-électriques.

Première expérience. — Si, comme nous l'avons supposé, le contact d'un métal avec un électrolyte crée un champ électrique, il n'y a, *a priori*, aucune raison pour que ce champ ne soit pas le même sur toute la surface de contact. Par suite, il ne doit pas y avoir de direction privilégiée pour la formation du spectre de déplacement. Dans ces conditions, le développement des dendrites à partir d'une petite sphère de zinc immergée dans la solution d'un sel cuivrique, doit être indépendant de la direction considérée ; à chaque instant, le spectre de déplacement aura pour enveloppe une surface sphérique. C'est ce que l'expérience vérifie. On ne peut songer, pour faire cette démonstration, à examiner un spectre de déplacement produit, dans les conditions ordinaires,

au sein d'une solution. Le milieu aqueux n'est pas suffisamment rigide pour maintenir en place les lignes de cristaux, quand elles ont atteint un certain développement. Nous n'avons pas voulu non plus faire les premières expériences avec des solutions additionnées de gélatine, car on pourrait se demander si cette gélatine jouerait seulement le rôle d'un support inerte.

Le dispositif auquel nous nous sommes arrêtés est le suivant. Un fragment de zinc pur, par exemple un petit disque circulaire, d'environ 5 mm. de diamètre et de 1 mm. d'épaisseur, est introduit au milieu d'une pile de petits feuillets de papier à filtrer, imprégnés d'une solution d'un sel cuivrique. On peut en mettre de 60 à 80, de façon à réaliser une épaisseur totale de 15 à 20 mm. La réaction de déplacement s'effectue sans qu'on puisse en juger les progrès de l'extérieur. Après plusieurs tâtonnements, nous avons reconnu que, pour une solution aqueuse renfermant une molécule CuCl_2 par litre (soit 170,5 g. du sel $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), un délai d'un jour était suffisant. A ce moment on lave soigneusement, à grande eau, jusqu'à disparition des réactions des sels de cuivre; cette opération demande plusieurs heures. On lave ensuite à l'alcool, puis, après un séchage rapide et complet, il suffit d'examiner les différentes feuilles de papier, pour avoir l'aspect du dépôt de cuivre à n'importe quelle hauteur au-dessus du disque de zinc. On voit ainsi que les lignes de cristaux partent du zinc dans toutes les directions. Ces lignes traversent les feuilles de papier, les cousent en quelque sorte, et cela très solidement. Le spectre de déplacement rayonne régulièrement dans toutes les directions autour du zinc. Ceci est d'accord avec l'existence d'un champ électrique, dont l'intensité aurait la même valeur en tous les points de la surface du métal. De plus, cette observation, en concordance avec d'autres précédemment décrites, montre que l'influence de la pesanteur est négligeable.

Une variante de cette première expérience a été réalisée

en remplaçant le disque de zinc par un cylindre d'environ 1 cm. de diamètre et de plusieurs centimètres de hauteur. On dispose d'abord, sur un support, 50 à 60 feuillets de papier à filtrer, de quelques centimètres carrés. On place le cylindre de zinc verticalement sur ces feuillets, et on le maintient en place à l'aide d'une centaine d'autres feuillets, empilés sur les précédents, mais percés d'une ouverture circulaire de diamètre exactement égal à celui du cylindre de zinc. Quand tout est en place, on imprègne le papier avec une solution d'un sel cuivrique. Le déplacement s'effectue ; on lave parfaitement, comme dans le cas précédent, après avoir enlevé le zinc. Le spectre de déplacement est réparti symétriquement par rapport à l'axe vertical du cylindre. Si l'on pratique une coupe, suivant cet axe, dans la pile de feuillets, on voit que les dendrites partent normalement de la surface du zinc, dans toutes les directions. Leur disposition est exactement celle que présenterait de la limaille de fer, dans laquelle un barreau aimanté, remplaçant le bloc de zinc, serait plongé verticalement.

L'expérience faite dans la gélatine donne les mêmes résultats, quoique plus lentement. Elle peut être alors avantageusement employée, car le spectre de déplacement est visible à chaque instant de l'extérieur. On peut, à volonté, se servir de deux blocs épais de solution cuivrique prise en gelée, entre lesquels est glissé le disque de zinc ; ou encore pratiquer une fente dans la solution gélatinisée, y introduire le fragment métallique, puis refermer l'ouverture, soit par simple pression, soit avec quelques gouttes de solution chaude. La vitesse avec laquelle s'effectue la réaction est très faible quand la concentration en gélatine est élevée. On a avantage à ne pas dépasser une teneur moyenne de 2 à 3 o/o.

L'emploi de la gélatine permet d'utiliser, pour réaliser les réactions de déplacement, des fragments métalliques de forme sphérique. On peut vérifier ainsi que les dendrites

sont disposées symétriquement par rapport au centre de la sphère de métal. L'expérience n'est pas possible avec les piles de feuillets, par suite de l'épaisseur notable de la sphère, à moins de pratiquer dans ces feuillets des ouvertures circulaires de diamètre variable, pour encasturer la sphère.

Deuxième Expérience. — Si le contact métal-électrolyte crée un champ électrique, c'est-à-dire une différence de potentiel, dans un système formé d'une solution d'un sel cuivrique et de deux fragments de zinc, ces derniers doivent être au même potentiel. Les lignes de cristaux qui se forment, au fur et à mesure que les ions Cu^{++} passent à l'état métallique, sont en contact permanent avec les zincs; elles doivent porter des charges de même signe. Par suite, on doit observer une répulsion entre les spectres de déplacement issus de deux blocs de zinc différents: c'est effectivement ce que l'expérience montre avec une grande netteté. La figure 7 est une photographie de l'aspect obtenu en déplaçant le cuivre d'une solution normale de chlorure cuivrique par deux fragments de zinc. On voit que les dendrites des deux spectres de déplacement *n'ont aucun point commun*. Il existe entre eux une bande blanche marquant la séparation des deux dépôts. Nous appelons ligne neutre ou zone neutre, cette région dans laquelle aucun cristallite n'a pris naissance. On peut naturellement obtenir des figures plus compliquées, en employant un plus grand nombre de fragments de zinc, et en les disposant sur la solution de toutes les manières possibles. La photographie 8 reproduit les spectres de déplacement obtenus avec trois fragments de zinc disposés aux sommets d'un triangle équilatéral; la zone neutre est marquée par un système de trois droites concourantes, disposées régulièrement à 120° les unes des autres.

Quand on réalise l'expérience sur le porte-objet du microscope, par exemple avec deux fragments de zinc et une large

goutte de solution cuivrique, il semble parfois que les lignes de cristaux des deux spectres de déplacement voisins se rencontrent. Il n'en est rien, et cette apparence provient uniquement de ce que la gouttelette examinée a une trop

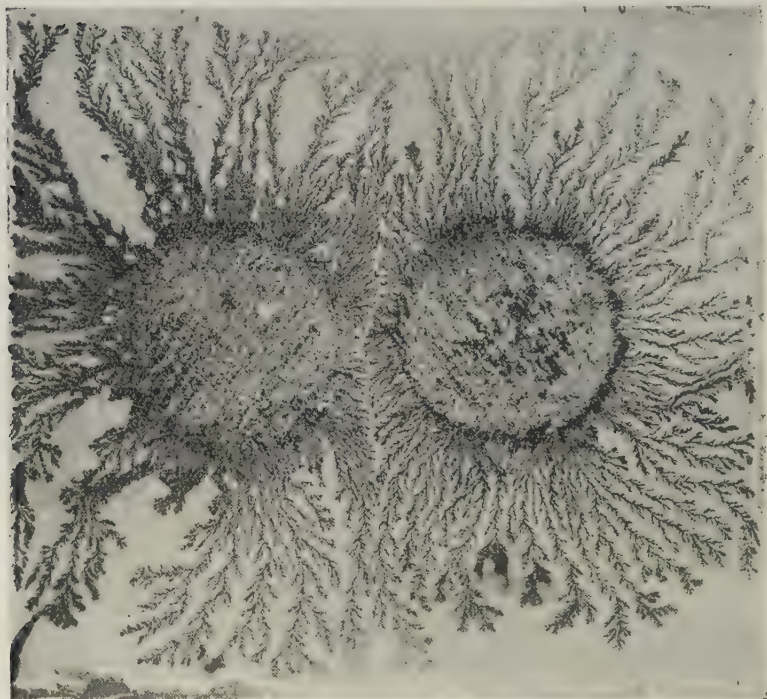


Fig. 7.

Grossissement : 2 diam. environ.

grande épaisseur. En faisant varier la mise au point à l'aide des vis de réglage, on s'aperçoit que deux lignes de cristaux *ne se coupent jamais*.

On ne peut s'empêcher de remarquer ici que les photographies des spectres de déplacement sont très comparables à

celles que l'on peut obtenir en faisant agir sur la plaque sensible les pointes des machines électriques, portées à un

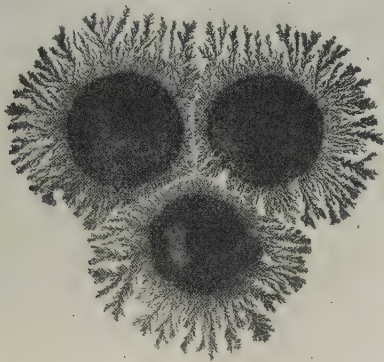


Fig. 8.
Grandeur naturelle.

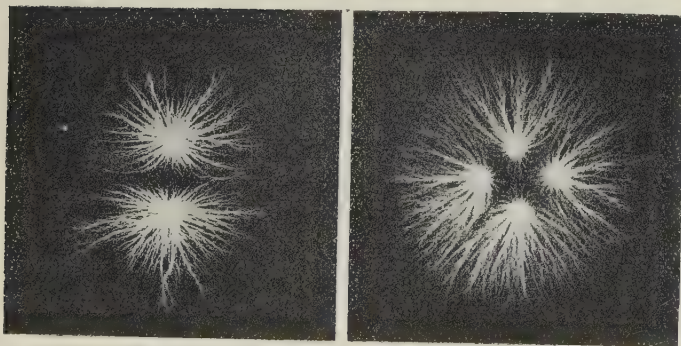


Fig. 9.
Figures extraites de l'*Evolution de la Matière* du docteur G. Le Bon
(E. Flammarion, éditeur, Paris).

potentiel élevé. Nous en reproduisons ci-contre quelques-unes bien concluantes à cet égard. On y observe les mêmes

lignes neutres, semblablement disposées, et les aigrettes ramifiées présentent les mêmes aspects que les lignes de cristaux des spectres de déplacement.

Les répulsions des lignes de cristaux issues de différents blocs de métal peuvent être observées non seulement dans une lame liquide, mais dans un volume quelconque de solution. L'expérience faite, soit avec des feuillets superposés, soit dans la gélatine, ne présente pas de nouvelles particularités

Troisième Expérience. — L'existence d'un champ électrique accompagnant les réactions de déplacement se déduit des expériences ci-dessus, faites en somme par voie directe ; mais, on peut aussi, par l'étude de plusieurs conséquences, arriver à des conclusions concordantes.

En particulier, on peut se proposer de produire la précipitation d'un métal uniquement par l'action d'une énergie électrique, sans faire intervenir de forces chimiques à proprement parler. La réalisation pratique est simple. On utilise toujours le même dispositif : une lame de verre et une feuille de papier imprégnée de chlorure cuivrique ; les blocs de zinc sont remplacés par deux fragments d'un métal incapable de produire le déplacement du cuivre, par exemple du platine, de l'argent ou du cuivre. Ces fragments de métal sont mis en communication avec les pôles d'une pile ou d'un accumulateur. Au bout de peu de temps, on voit se produire des dendrites de cuivre autour de l'électrode négative ; ces dendrites s'accroissent dans la direction du pôle positif ; elles sont localisées entre le papier et le verre, comme dans le cas d'une réaction de déplacement ordinaire. Le dépôt métallique obtenu ne se forme qu'autour du pôle négatif ; il est toujours passablement déformé, par suite de l'attraction qu'exerce l'autre électrode.

On peut obtenir un spectre régulier, en donnant à l'électrode reliée au pôle positif du générateur, la forme d'une

couronne circulaire. L'autre électrode se place au centre. Dans ces conditions, les dendrites se développent également, dans toutes les directions ; l'aspect est celui d'un spectre de déplacement obtenu avec un seul bloc de métal.

Avec une solution de chlorure stanneux, des électrodes en cuivre ou en charbon, et une force électromotrice voisine de 2 volts, la vitesse de formation des lignes de cristaux dépasse un 1/2 cm. par seconde. Il est particulièrement facile d'observer sur les dendrites d'étain, un phénomène remarquable, que nous avons signalé précédemment. Si l'on éloigne de la solution les deux électrodes, après avoir produit une précipitation comme il vient d'être indiqué, on observe presque instantanément la disparition d'un certain nombre de lignes de cristaux ; ce sont en général les plus fines qui semblent ainsi se résorber. La même chose se produit quand, dans une réaction de déplacement ordinaire, on enlève le fragment métallique qui produit la précipitation. Le métal déposé n'est donc plus stable vis-à-vis du liquide, quand la communication avec le générateur, ou avec le métal qui réagit, est interrompue. Voici comment nous essayons d'expliquer ce fait. Soit une solution de chlorure stanneux dans laquelle on précipite l'étain par un courant ; les électrons issus du pôle négatif neutralisent les ions Sn^{++} , et les font passer à l'état métallique ; pendant ce temps les ions Cl^- se déplacent vers le pôle positif. Comme ces ions ont une inertie notable, et comme, d'autre part, les électrons ont une certaine pression, il se peut qu'à chaque instant, il y ait une légère avance de la précipitation de l'étain sur la disparition des ions Cl^- . La pression des électrons passant brusquement à zéro, par rupture de la communication, il y aurait recombinaison partielle avec des ions Cl^- , d'où dissolution. Le même raisonnement garderait sa valeur dans le cas d'un déplacement par un métal.

Quelle que soit l'interprétation de cette dernière partie de l'expérience, on peut légitimement conclure que, dans une réaction de déplacement, la cause de la précipitation (ou tout au moins une des causes), est identique à celle qui, dans une électrolyse, produit la séparation d'un métal ; c'est donc vraisemblablement une émission d'électrons.

Quatrième Expérience. — Nous avons vu que, dans le cas d'un système formé de deux fragments de métal et d'une solution, on observe normalement deux spectres de déplacement symétriques, avec une ligne neutre rectiligne, disposée perpendiculairement à l'axe qui passe par les centres des deux fragments.

Considérons deux dendrites issues de chacun des deux zincs, et marchant à la rencontre l'une de l'autre. Les zincs sont identiques, et en contact avec la même solution : les tensions d'expansion des électrons doivent être les mêmes. Par suite les deux dendrites doivent se développer avec des vitesses égales, et quand leurs extrémités sont voisines, elles ont des longueurs égales. Il en est de même pour toutes les paires de dendrites issues de points symétriquement disposés sur les deux zincs. Si l'on confond la zone neutre avec une ligne passant par les extrémités des dendrites des deux spectres de déplacement, on peut dire que cette ligne est le lieu géométrique des points où la différence des temps nécessaires à deux dendrites symétriques pour venir s'affronter est égale à zéro.

Si, d'autre part, on admet qu'au cours du développement les cristallites se forment à l'extrémité d'une dendrite au fur et à mesure que les électrons arrivent du zinc central, on peut dire que c'est encore le lieu géométrique des points où la différence des temps nécessaires aux électrons pour venir aux extrémités de deux lignes de cristaux opposées est égale à zéro.

En introduisant dans un tel système une dissymétrie élec-

trique, de façon à faire varier les tensions des deux zincs, les deux spectres de déplacement doivent changer d'aspect. C'est en effet ce qui se produit. On applique sur les deux zincs une différence de potentiel auxiliaire, assez faible pour éviter la décomposition de l'eau ; ceci revient à augmenter la tension d'expansion des électrons du zinc qui est en commu-

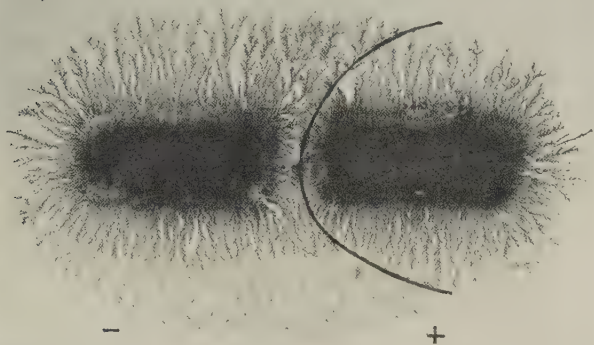


Fig. 10.

nication avec le pôle négatif. Il est facile de prévoir la déformation produite, particulièrement celle de la ligne neutre. La vitesse de formation de deux dendrites symétriques n'est plus la même, à partir de chacun des zincs. Pendant un intervalle de temps donné, les électrons venant du zinc relié au pôle négatif parcourent un chemin plus long que ceux issus de l'autre pôle ; la ligne neutre doit prendre la forme d'une branche d'hyperbole, ayant les deux blocs de zinc comme foyers ; la convexité est tournée vers le fragment relié au pôle négatif. C'est exactement ce que l'expérience vérifie. La photographie 10, faite avec un système zinc-chlorure de cadmium, permet de s'en rendre compte ; nous avons

indiqué par une ligne noire la branche d'hyperbole qui coïncide avec la zone neutre. Pour une force électromotrice suffisante, on peut réduire considérablement et presque annuler le dépôt métallique sur le zinc relié au pôle positif.

Pratiquement, le dispositif employé comporte un accumulateur relié aux deux blocs de zinc Z_1 et Z_2 , par l'intermédiaire d'un rhéostat de lampes à interrupteurs indépendants.

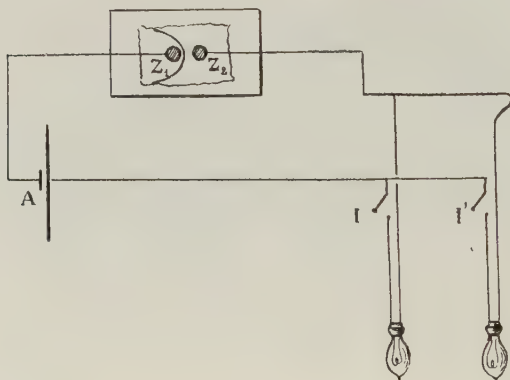


Fig. 11.

Dispositif expérimental pour mettre en évidence la déviation de la ligne neutre.

Nous avons réalisé entre Z_1 et Z_2 des différences de potentiel variant de $1/200$ à $1/10$ de volt. Avec une solution demi-normale de chlorure de cadmium, et une différence de potentiel de $1/50$ de volt, on a une déformation comparable à celle indiquée sur la photographie.

Cinquième Expérience. — Nous avons cherché ce qui arrive lorsqu'on remplace dans nos expériences de précipitation des métaux, la lame de verre qui sert de support par une lame de nature différente. Certaines substances se com-

portent comme le verre. Avec la paraffine, la gélatine insolubilisée au formol, le mica, le quartz, l'émail stannifère, une face d'un très gros cristal de gypse fer de lance, nous n'avons constaté de changement ni dans l'aspect des spectres de déplacement, ni dans leur vitesse de formation.

Les essais sur lames conductrices ont été faits dans des conditions diverses.

1^o Nous avons utilisé tout d'abord des plaques de charbon pour piles : le dépôt métallique ne présente plus de dendrites, mais forme une couche continue, avec des stries circulaires, dont le fragment métallique occupe le centre. Nous reviendrons plus tard sur cette particularité remarquable en essayant de préciser le mécanisme des réactions de déplacement.

2^o On peut prendre comme lame conductrice un métal différent ou non, de celui qui est à l'état de cations dans la solution étudiée. Comme exemple du premier cas, nous avons examiné le système suivant : lame d'argent, dissolution de chlorure cuivrique, zinc. Tout d'abord nous nous sommes servis d'une épaisse feuille d'argent pur ; mais, l'adhérence de papier sur la lame, et l'opacité de celle-ci, rendaient les observations très difficiles. Il est vrai que pour des surfaces ne dépassant pas quelques centimètres carrés, on n'est pas obligé d'employer une feuille de papier, une large goutte de solution est suffisante. Pour de plus grandes surfaces, il est préférable d'utiliser des lames de verre légèrement argentées.

L'argenture peut se faire avec l'acide tartrique et le nitrate d'argent ammoniacal. On obtient aussi très facilement un dépôt d'argent, en recouvrant le verre (préalablement lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, à l'alcool, puis enfin séché), d'une couche de la solution dont nous donnons ci-dessous la composition.

Nitrate d'argent	2 cm ³ NO ₃ Ag normal
Formol	1/2 cm ³ à 40 o/o
Alcool méthylique	1/2 cm ³
Eau	20 cm ³
Ammoniaque	quelques gouttes

L'argenture se fait lentement à froid, plus rapidement à chaud. — Le dépôt d'argent est brillant contre le verre, terne à la partie opposée. Une seule opération donne une couche de métal d'épaisseur suffisante.

Comme dans le cas précédent, où l'on avait employé des plaques de charbon, le déplacement du cuivre par le zinc se fait sans donner naissance à des dendrites. Le dépôt ne présente pas de solution de continuité, mais il y a des stries concentriques, dont le zinc occupe le centre. On peut les observer par transparence, et même les photographier, mais ce second moyen n'est pas souvent d'un emploi commode. — Il faut que l'épaisseur de la couche d'argent soit très uniforme, et assez faible (1/10 de millimètre au maximum). — Dans ces conditions, l'argent disparaît à peu près complètement en passant à l'état de chlorure, dont il est facile de se débarrasser par lavage à l'hyposulfite de sodium.

Si l'on choisit comme substance conductrice une lame de même métal que celui du sel, les effets observés sont exactement les mêmes. Les expériences ont été faites sur des lames de cuivre, d'étain, de plomb, d'argent, avec des sels de ces différents métaux.

Quand on emploie plusieurs fragments de métal pour produire le déplacement sur une même lame, il se forme des stries circulaires autour de chaque fragment. Ces stries ne se développent pas indépendamment les unes des autres; en particulier, elle ne se superposent pas.

Dans ces diverses expériences, le rôle de la lame métallique est difficile à expliquer. Le contact lame métallique solution produit peut-être un champ additionnel qui n'est pas négligeable. Il se peut tout simplement qu'en vertu de sa

conductibilité, la lame métallique offre aux électrons sortis du métal qui provoque la précipitation, un milieu de résistance très faible. Les électrons s'y répandent, et la précipitation se fait à la surface de la lame.

Après avoir examiné les rapports des phénomènes électriques avec la précipitation des métaux, nous allons étudier de plus près le mécanisme des réactions de déplacement.

CHAPITRE III

COMPARAISON AVEC LES RÉACTIONS RYTHMIQUES ORDINAIRES

Quand on l'examine de plus près, la réaction de déplacement paraît de moins en moins simple.

Nous noterons d'abord une variation périodique fort remarquable, de la vitesse avec laquelle se forme le dépôt métallique. Pour la mettre en évidence, il suffit de suivre la formation d'un spectre de déplacement à l'aide des dispositifs que nous avons indiqués dans le chapitre précédent, ou simplement d'étaler sur le porte-objet d'un microscope, une goutte de solution, dans laquelle on place un petit fragment du métal qui doit produire le déplacement.

En observant, dans ces conditions, la précipitation de certains métaux, particulièrement celle du bismuth ou du cadmium, on voit apparaître en premier lieu un feutrage épais de cristaux métalliques enchevêtrés, sur toute la surface du zinc qui est en contact immédiat avec la solution. On peut vérifier, tout en suivant la croissance et l'élargissement plus ou moins rapide des dendrites, que la précipitation, au sein d'une lame liquide, est la même dans toutes les directions autour du zinc.

Cependant, l'allure du phénomène ne tarde pas à se modifier ; la vitesse de précipitation, d'abord considérable, diminue et devient presque nulle ; en même temps, le feutrage cristallin s'épaissit. Puis, brusquement, on voit en quelque sorte s'élancer en divers points de la périphérie, des aiguilles

métalliques dont la vitesse d'accroissement est d'abord très grande, puis diminue à son tour progressivement, pour passer par un minimum. Le même phénomène se reproduit périodiquement, et on observe invariablement les mêmes particularités. C'est ainsi que le feutrage métallique est toujours plus compact dans les régions correspondant à une vitesse de formation minimum; il est au contraire moins dense, dans celles où cette vitesse est plus considérable. En définitive, on a un spectre de déplacement irrégulier, dans lequel la densité des dendrites par unité de surface est variable; les zones d'égales densités forment des couronnes circulaires concentriques. Examiné à l'œil nu, le spectre de déplacement semble constitué par des anneaux successifs, plus ou moins foncés, tous reliés les uns aux autres par de fines attaches métalliques, et ayant pour centre commun le fragment de métal qui a produit le déplacement. Un mécanisme tout à fait comparable à celui-ci, a été observé et décrit par différents auteurs, dans l'étude de la *cristallisation rythmique* d'un grand nombre de produits organiques (Coumarine, benzophénone, éther méthylique de l'acide benzylacétique, etc.) (1).

L'expérience est particulièrement démonstrative quand on la réalise avec une solution de nitrate de bismuth, additionnée d'acide nitrique en quantité suffisante pour éviter la précipitation du nitrate basique. Le déplacement est produit par un fragment de zinc pur. Avec une liqueur renfermant 4,12 o/o de bismuth métal, les épaissements annulaires sont distants d'environ un millimètre et demi. La distance qui sépare un anneau du suivant ne paraît pas varier beaucoup avec la concentration; elle augmente légèrement quand celle-ci diminue. A titre d'indication, la différence est de l'ordre du demi-millimètre pour des solutions renfermant

(1) ALEXEJEW, *Chem. Zentralblatt.*, 1, p. 875, 1907; KÜSTER, *Koll. Zeit.*, 14, p. 307, 1914; HANS KÄGI, *Helv. Chim. Acta*, 6, p. 264-266, 1923.

4,12 o/o et 1,03 o/o de bismuth métal. La vitesse d'accroissement, très difficile à mesurer avec précision, paraît varier dans le même sens que la dilution.

Nous avons dit que la précipitation du cadmium présentait aussi les mêmes particularités ; les expériences ont été faites avec des solutions de chlorure, bromure, et iodure, renfermant de 4,5 o/o à 6,2 o/o de cadmium métal. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec les sels de bismuth. Les sels d'argent, particulièrement le nitrate, se prêtent bien à des observations analogues. Les couronnes successives sont nettement visibles ; elles sont différemment colorées suivant que la densité du feutrage cristallin est plus ou moins grande.

La question s'est donc posée, de savoir si l'on avait examiné des cas exceptionnels, ou si les réactions de déplacement étaient des réactions présentant généralement un caractère de périodicité. Nous pouvons conclure par l'affirmative, en ce qui concerne le second point de vue. Voici les faits sur lesquels nous nous appuyons.

1^o *Altération des dépôts dendritiques de cuivre.* — Au cours des premières recherches entreprises sur ce sujet, nous avons observé que les spectres de déplacement du cuivre, fixés sur papier, subissent au bout d'un certain temps une altération spéciale. Les rameaux dendritiques, surtout lorsque le lavage de la préparation n'a pas été poussé à fond, ou lorsque le séchage s'est fait trop lentement, se montrent couverts au bout de quelques jours, d'hydrocarbonate de cuivre vert. Mais cette attaque ne se produit pas uniformément. Sur une même ligne de cristaux, de quelques centimètres de longueur, les taches vertes d'hydrocarbonate n'apparaissent qu'en deux ou trois points ; mais, si l'on envisage l'ensemble du spectre métallique, ces points ne sont pas disposés au hasard ; ils sont tous sur des lignes fermées, ayant pour centre commun la région occupée par le fragment de métal qui

a réagi. La régularité d'une telle disposition n'est pas un fait du hasard ; on voit immédiatement une analogie frappante avec les zones concentriques des spectres de déplacement que l'on peut obtenir à partir des sels de bismuth, cadmium et argent.

Si l'on étudie microchimiquement les régions où l'attaque s'est produite, on peut y mettre en évidence la présence de faibles quantités de zinc, lorsque le cuivre a été déplacé par ce dernier métal. La réaction classique, qui consiste à faire les petits tétraèdres caractéristiques du carbonate double de zinc et de sodium, est d'un emploi commode pour cette recherche. De la présence de l'ion zinc, nous n'avons d'ailleurs pas pu déduire la forme sous laquelle cet élément existe dans les dendrites. Nous ne savons pas s'il y a réellement du zinc métallique dans les interstices des cristaux de cuivre, ou s'il s'agit simplement d'un sel de zinc adsorbé par ces mêmes cristaux.

2⁰ *Precipitation sur les lames métalliques.* — Nous avons déjà indiqué précédemment, en étudiant l'influence qu'exerce sur les spectres de déplacement, la nature du support en contact avec la lame liquide, une particularité remarquable. Il est possible d'obtenir des dépôts métalliques continus (sans dendrites), mais présentant des épaississements annulaires régulièrement disposés.

Ces deux séries d'expériences pourraient, à elles seules, permettre de conclure en faveur de la généralité de l'alternance dans les réactions de déplacement. Un autre groupe de faits, en partie connus, vient augmenter le faisceau de preuves. Le point de départ est la curieuse expérience que voici.

En 1888, Destrem, ⁽¹⁾ étudiant le déplacement du cuivre par le zinc dans différentes solutions de sels cuivriques, avait remarqué que la couleur du dépôt varie avec la nature de

(1) DESTREM, *C. R.*, t. CVI, p. 489, 1888.

l'anion du sel dissous. Jaune et adhérent, quand il est obtenu avec les sels d'acides faibles, le dépôt est au contraire rouge et pulvérulent avec les sels d'acides forts. Ses expériences ont été faites sur divers sels de cuivre, tels que l'acétate, le

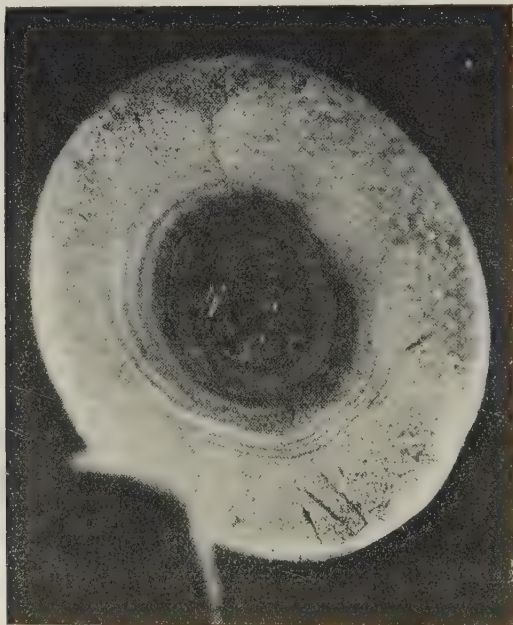


Fig. 12.

formiate, le picrate et le sulfate de cuivre ammoniacal. L'auteur a conclu de là qu'il n'y a pas un simple déplacement, mais formation d'alliage. Il indique aussi que les mêmes phénomènes peuvent être observés avec les sels de cadmium. Mais le fait le plus intéressant est celui-ci : Destrem a constaté qu'au début de la réaction de déplacement, le poids du fragment de zinc augmente d'abord pour diminuer ensuite, ce qui semble indiquer qu'il y a inégalité entre les

vitesse de précipitation du cuivre et de dissolution du zinc. Cette importante remarque confirme l'explication que nous proposons plus loin, touchant le mécanisme des réactions de déplacement.

En reprenant les diverses expériences de Destrem, nous avons réussi à mettre en évidence que le cuivre précipité n'a pas une structure homogène. On y distingue des zones concentriques, plus ou moins rapprochées, selon les cas. Avec les sels fortement dissociés en solution aqueuse (chlorure, bromure, sulfate, nitrate), l'expérience est difficile à réaliser, car les couronnes d'égale densité présentent des maxima assez distants les uns des autres (environ deux centimètres avec une solution normale de chlorure cuivrique). Les sels d'acides faibles, c'est-à-dire électriquement peu dissociés, nous ont permis d'obtenir des anneaux plus serrés, tels que ceux reproduits sur la photographie n° 12. L'expérience est réalisée de la manière suivante : dans un verre cylindrique, on place un disque de cuivre pur, de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, découpé de façon à recouvrir presque complètement le fond. Sur ce disque, parfaitement nettoyé, est placé un cylindre de zinc pur, d'environ un centimètre de diamètre. Sur le couple ainsi constitué, on verse une solution de picrate de cuivre, renfermant approximativement 1 o/o de cuivre métallique. La solution de picrate de cuivre est colorée en vert jaune; on l'obtient très simplement par décomposition de l'hydrocarbonate de cuivre vert par l'acide picrique, en présence de l'eau.

Au bout de quelques heures, on peut voir sur le disque de cuivre des anneaux assez bien formés, et distants les uns des autres de un à deux millimètres. Il est indispensable, pour avoir un résultat aussi concluant que possible, d'éviter soigneusement toute cause pouvant produire une agitation à l'intérieur du liquide; à cet effet, il est avantageux de placer le dispositif dans un thermostat.

Sur la photographie, les anneaux paraissent déformés et

elliptiques ; il a fallu, pour obtenir une épreuve très nette, employer un éclairage d'une grande intensité, et oblique par rapport au disque de cuivre. L'angle d'incidence était voisin de 45° . Le maximum de netteté a été réalisé en déplaçant l'objectif de l'appareil photographique, de façon que l'angle de réflexion soit, lui aussi, voisin de 45° . On remarque à la surface du disque, de petits cercles blancs ; ils sont produits par la diffraction de la lumière sur la surface rugueuse du dépôt de cuivre.

Des expériences ci-dessus on peut déduire que la formation des anneaux, et par suite la réaction de déplacement en général, a des rapports étroits avec la dissociation électrolytique du sel dissous. Toute cause qui tendra à diminuer la dissociation facilitera la précipitation en anneaux très rapprochés, donc rendra le dépôt plus compact ; en même temps, la vitesse de formation diminuera. Une augmentation de la dissociation électrolytique aura un effet diamétralement opposé. Divers auteurs sont arrivés à des conclusions analogues dans plusieurs cas particuliers. Becquerel avait déjà indiqué que l'on pouvait, par simple immersion, obtenir des dépôts métalliques adhérents, à condition d'employer des solutions de sels doubles. Sur une lame de fer, il est possible d'avoir un dépôt de cuivre assez compact, quand on utilise une solution de chlorure double de cuivre et de potassium ; avec une solution de chlorure cuivrique, la couche de cuivre déposée est toujours spongieuse. Le chlorure de potassium aurait pour effet de diminuer considérablement la dissociation du chlorure cuivrique. De même, il a été signalé ⁽¹⁾, que la vitesse avec laquelle le plomb se dépose d'une solution d'acétate soumise à l'électrolyse, diminue lorsque la dissociation de l'acétate rétrograde par addition de sel neutre.

Nous avons eu récemment l'occasion de faire une application industrielle des résultats et des théories que nous venons

(¹) GUNTHER-SCHULZE, *Zeitsch. für Elek.*, XXVIII, p. 119-122, 1922.

d'exposer. Nous la signalerons ici, car elle constitue une preuve de plus, que l'on ne peut manquer d'invoquer.

3° *Fabrication du fil de fer cuivré.* — Il existe dans le département du Jura, plusieurs tréfileries fabriquant le fil de fer cuivré par immersion directe. Le fil métallique, en rouleaux de plusieurs kilogrammes, est plongé dans le bain de cuivrage pendant quelques secondes ; il y a déplacement du cuivre par le fer, sans intervention d'une énergie électrique étrangère. Après divers traitements, et passage à la filière, le fil est livré au commerce. On sait que la protection du fer par une mince couche de cuivre n'est efficace qu'autant que ce revêtement ne présente pas de solution de continuité, mettant le fer à nu, le couple fer-cuivre étant très facilement attaquable.

Nous avons été appelés par une de ces usines, pour étudier les moyens d'améliorer la fabrication, et d'éviter un certain nombre de défauts. Les défauts les plus fréquents sont des arrachages au moment du passage à la filière ; ils sont dus au manque d'adhérence du dépôt de cuivre. Le problème a été résolu en modifiant la composition des bains, et en évitant l'emploi de produits impurs pour la préparation de ces bains.

Dans les solutions employées, le sel de cuivre doit être aussi peu dissocié que possible. On ne peut songer à l'utilisation des sels de cuivre d'acides faibles qui sont tous, en général, d'un prix de revient trop élevé. La question revient donc simplement à trouver un moyen pratique pour diminuer la dissociation électrolytique d'un sel de cuivre commun, tel que le sulfate par exemple. Par application des lois bien connues du mélange des électrolytes ayant un ion commun, on réalise cette condition en ajoutant au bain de l'acide sulfurique, corps lui-même peu coûteux. *A priori*, la quantité d'acide peut être aussi considérable que l'on voudra. Le sulfate de cuivre et l'acide sulfurique ne semblent pas donner

de produits d'addition. En fait, on ne doit pas atteindre une teneur suffisante pour produire la précipitation du sulfate de cuivre blanc déshydraté. La composition cherchée est obtenue quand le spectre de déplacement, fourni par un bloc de fer, est presque nul et dépourvu de dendrites.

Il est intéressant de remarquer qu'il est possible de prévoir, par des considérations théoriques, la composition du bain de cuivrage. Il suffit de tirer parti de la courbe qui donne la conductibilité électrique des solutions aqueuses d'acide sulfurique en fonction de leur concentration. On sait que la représentation graphique établie d'après les mesures effectuées par Kohlrausch, montre que la conductibilité passe par deux maxima ; ces maxima correspondent, respectivement, à des pourcentages en acide de 30,4 o/o et de 84,4 o/o.

Dans le bain de cuivrage, la dissociation électrolytique du sulfate de cuivre sera d'autant plus faible, que celle de l'acide sera plus considérable. En supposant qu'il ne se produise pas de phénomènes accessoires, et que la quantité de sulfate de cuivre en solution soit déterminée, on peut conclure que, par addition de quantités croissantes d'acide sulfurique à une dissolution aqueuse de sulfate de cuivre, on fera passer le degré de dissociation électrolytique du sulfate par deux minima. Ces minima correspondront justement aux maxima de conductibilité de l'acide.

A des concentrations élevées, l'acide sulfurique agit surtout comme déshydratant, et peut produire la précipitation du sulfate de cuivre blanc. De ce fait on ne pourra pas obtenir pratiquement une solution renfermant 84,4 o/o d'acide, et du sulfate de cuivre ; par contre, la région correspondant au premier maximum est facilement accessible. L'analyse confirme parfaitement ces prévisions ; elle donne, pour le pourcentage optimum d'acide sulfurique, des nombres voisins de 30 o/o. Pour ce qui est des impuretés, il ne doit pas y avoir dans le bain, des cathions tels que l'arsenic ou le plomb, qui, se déposant en divers points sur le fer, en même temps que

le cuivre, constituent des îlots facilement attaquables dans le revêtement protecteur. L'acide sulfurique doit aussi être exempt d'acide nitrique, car, des traces de nitrate de cuivre, corps fortement dissocié en solution aqueuse, suffisent pour donner naissance à des zones où le dépôt de cuivre est spongieux.

On peut, par application de la même méthode, résoudre la question générale du revêtement d'un métal par un autre, sans intervention d'énergie électrique extérieure ; mais la diminution du degré de dissociation du sel incorporé au bain, ne se fait pas toujours de la même façon. L'addition d'acide est quelquefois impossible, par suite de réactions secondaires. Il devient alors nécessaire d'engager le sel du bain dans un complexe. C'est ainsi que le dépôt d'une couche brillante de bismuth sur un bloc de laiton ne peut pas s'effectuer avec un bain de nitrate de bismuth additionné d'acide nitrique. Le résultat cherché est obtenu en ajoutant de l'acide tartrique. L'emploi des cyanures doubles de potassium et d'or, de potassium et d'argent, des tartrates d'ammonium et de cuivre, etc., s'explique de la même façon. Quel que soit le moyen pratiquement employé, le principe appliqué reste le même.

Généralité des réactions rythmiques.

La présence de zones dans les spectres de déplacement peut être rapprochée des anciennes expériences de Liesegang. Nous avons fait cette comparaison, et en parlerons avec quelques détails, étant donnée son importance inattendue. Nous en concluons en effet, que la réaction rythmique, loin d'être une exception, est d'une grande généralité.

On connaît le dispositif classique qui permet d'obtenir les anneaux de Liesegang. Sur une plaque de verre, on coule une solution aqueuse renfermant environ 5 o/o de gélatine

et quelques gouttes de bichromate de potassium ; on dépose à la surface un cristal de nitrate d'argent. Ce cristal ne tarde pas à disparaître ; une gouttelette liquide se forme à sa place, et il se développe un précipité de chromate d'argent, discontinu, dessinant des anneaux circulaires concentriques, autour du nitrate d'argent. Certains auteurs recommandent d'ajouter le nitrate d'argent sous forme de solution, et cela avant la solidification complète de la gélatine : nous avons reconnu que cette précaution est absolument inutile. Avec plusieurs cristaux, créant divers centres de réaction, il se produit des figures d'interférences. Ceci avait d'ailleurs laissé croire à un certain moment que la lumière pouvait jouer un rôle dans la production de ces curieux aspects.

Des expériences plus récentes, faites dans des tubes à essais, ont montré que, dans ce cas, on obtenait des précipités de chromate d'argent disposés en couches parallèles horizontales, souvent distantes les unes des autres de plus d'un centimètre. Certains ont cru voir là un nouveau phénomène, ou tout au moins un nouvel aspect du phénomène, mais très différent du premier. En réalité il n'en est rien, et nous l'avons montré par une nouvelle expérience très concluante.

Au lieu de produire la précipitation du chromate d'argent sur une plaque, ou dans un tube à essai, on peut faire l'expérience sur un gros bloc de gélatine bichromatée, de façon à ce que la production du précipité ne soit pas immédiatement limitée par une paroi. Dans un grand verre de Bohême, par exemple, on coule la solution de gélatine ; après refroidissement et prise en masse on projette à la surface un petit cristal de nitrate d'argent. On laisse en contact pendant quelques heures. Le cristal se dissout rapidement ; la réaction se produit, et la gouttelette de nitrate ne tarde pas à devenir le centre de couches hémisphériques concentriques de chromate d'argent. L'intersection de ces enveloppes avec la surface libre horizontale, fait apparaître les anneaux ordinairement décrits. Si on enfonce un tube à essai dans la gélatine, à la façon d'un

emporte-pièce, et de manière à englober la région où le cristal de nitrate d'argent a été déposé, on obtient, à l'intérieur du tube, une série de plans de chromate d'argent superposés. C'est exactement le phénomène que l'on observe dans le cas, indiqué ci-dessus, où l'expérience est faite directement dans un tube.

De la même façon, au lieu de projeter à la surface de la gélatine bichromatée un cristal de nitrate d'argent, on peut y étendre une large goutte d'une solution concentrée de ce sel. Il se forme alors des couches de chromate d'argent, horizontales et de grande surface, mais ce sont toujours des lames dont tous les points sont à une même distance de la surface primitive, qui limite le contact de la gélatine avec le cristal ou la goutte de solution.

Il est aussi facile de réaliser des surfaces sphériques complètes. Pour cela, il suffit de pratiquer une ouverture dans un bloc de gélatine bichromatée, et d'y introduire ensuite avec précaution, un cristal de nitrate d'argent. La fente étant refermée, on peut suivre de l'extérieur les progrès de la réaction, et on voit se développer rapidement des surfaces sphériques concentriques et parfaitement formées. Le phénomène est exactement le même, si le nitrate d'argent est incorporé à la gélatine, et si c'est un cristal de chromate neutre ou de bichromate de potassium qui est déposé à la surface.

Mais la réaction rythmique n'est pas spéciale à ces deux composés. Sa généralité apparaît dans ce fait qu'il est possible d'obtenir des précipitations en zones avec un grand nombre d'autres produits. La plupart du temps, il importe seulement de mettre les deux corps qui réagissent en proportions déterminées. De plus, et ceci confirme les résultats obtenus par d'autres auteurs, la teneur de la solution en colloïde doit se maintenir entre des limites bien déterminées. En général, un pourcentage très élevé en eau ne permet pas d'observer les strates, à moins que toute agitation soit évitée avec grand

soin. Nous avons observé ce fait plusieurs fois, notamment dans la précipitation des sels ferriques par l'ammoniaque. Il suffit d'opérer dans des tubes de verre de faible diamètre (quelques millimètres); l'ammoniaque plus légère reste à la surface, et la mise en liberté de l'hydrate ferrique s'effectue lentement; les strates horizontales sont nettement visibles. Quand la teneur en gélatine est considérable, la réaction ne peut que difficilement s'amorcer. Le fait est facile à vérifier avec n'importe quel réactif, par exemple avec une solution d'un sel de plomb additionnée d'agar-agar et un chromate soluble.

Nous avons trouvé un grand nombre de réactions rythmiques nouvelles. Citons par exemple les systèmes suivants comme susceptibles de donner des précipités discontinus : chlorure ferrique-potasse, chlorure ferrique-ferrocyanure de potassium, sulfate ferrique-ferrocyanure de potassium, nitrate de plomb-iodure de potassium, nitrate de bismuth-iodure de potassium, nitrate de plomb-hyposulfite de sodium, etc. Une solution renfermant 5 o/o de gélatine et environ 1 o/o de bismuth métal (à l'état de nitrate dans la solution), donne, avec un cristal d'iodure de potassium, des plans espacés de plus d'un centimètre. Le système nitrate de plomb-hyposulfite de sodium donne des anneaux très nets, distants d'environ un demi-millimètre, quand la solution renferme 2 o/o de gélatine et 1 o/o d'hyposulfite.

Il a été signalé, et ceci paraissait inexplicable, que certaines réactions ne donnaient pas de strates dans la gélatine, alors qu'elles en sont accompagnées dans l'agar-agar, ou inversement. La question ainsi énoncée est mal posée. Ce qui est exact, c'est que la nature de la substance colloïde influe sur la distance des strates; la concentration optima pour la gélatine peut être tout à fait différente de la concentration optima pour l'agar-agar, par exemple. C'est ainsi que le système nitrate de plomb-chromate neutre de potassium, est toujours indiqué comme ne donnant pas de précipi-

tation rythmique dans la gélatine, alors qu'on a au contraire des strates dans l'agar-agar. En fait, les strates existent dans la gélatine, mais elles sont difficiles à distinguer sans le secours du microscope. Avec une solution renfermant 8 o/o de gélatine et 4 o/o de chromate neutre de potassium, le nitrate de plomb donne des bandes très nettes, séparées par des intervalles de 1 à 2 dixièmes de millimètres. Les travaux récents de MM. Clément et Rivière (¹), sur la reproduction artificielle de la nacre, ont montré que, lors de la précipitation du carbonate de calcium dans la gélatine, ou dans des substances analogues, la distance séparant deux stries successives pouvait être de l'ordre du millième de millimètre.

Les nombreux exemples que l'on connaît en minéralogie, de substances précipitées en anneaux, ou présentant des zones concentriques colorées (agates, onyx, etc.) sont autant de faits qui militent en faveur de la généralité des réactions rythmiques, et cela sans parler des réactions de déplacement. Nous verrons l'explication que l'on peut proposer pour rendre compte des précipitations rythmiques. A notre avis, une des causes principales de ces phénomènes, réside dans l'inégalité des vitesses de diffusion des ions. Il est d'ailleurs facile de le montrer. C'est ce que nous avons réalisé dans l'expérience suivante.

Une solution renfermant 5 o/o de gélatine et 0,15 o/o de bichromate de potassium, est versée dans un tube en U, d'environ 1 cm. de diamètre. Après refroidissement et solidification, on place un cristal de nitrate d'argent sur la surface de la gélatine dans chaque branche du tube, en même temps que l'on y introduit un gros fil d'argent. Les deux fils constituent les électrodes d'un générateur électrique, dont la force électromotrice est insuffisante pour provoquer un dégagement gazeux par électrolyse de l'eau. Une pile Daniell ou Leclanché convient fort bien pour cet usage. La précipitation

(¹) CLÉMENT et RIVIÈRE, *Chimie et Industrie*, Vol. 8, p: 782, 1922

stratifiée se fait selon le processus ordinaire décrit ci-dessus, mais on remarque que les stries sont plus rapprochées dans la branche du tube qui est en communication avec le pôle positif que dans l'autre. Le rapport des distances des stries consécutives dans les deux branches est voisin de $1/2$.

L'expérience ci-dessus est comparable à celle décrite par Creighton ⁽¹⁾; cet auteur a obtenu un précipité stratifié de ferri-cyanure ferreux et d'oxyde de fer hydraté, en faisant passer un courant dans une solution contenue dans un tube en U. Cette solution renfermait de l'eau, 10 o/o d'agar-agar, du chlorure de sodium et du ferrocyanure de potassium. Le courant était amené dans les deux branches du tube par des électrodes de fer.

Sans chercher à préciser pour l'instant le rôle de la différence de potentiel appliquée aux extrémités du tube, on voit que la distance qui sépare deux strates successives, est en rapport avec les vitesses de diffusion des ions. La différence de potentiel modifie ces vitesses. Ces phénomènes sont tout à fait analogues à ceux que nous avons vus précédemment pour les précipitations métalliques en zones; nous avons montré que les anneaux de métal déposés sont d'autant plus rapprochés que les forces qui s'opposent à la sortie des électrons du métal qui se dissout sont plus considérables. On voit que le même résultat serait obtenu en diminuant la charge négative du métal qui produit le déplacement, par exemple en le reliant au pôle positif d'un générateur.

Nous allons voir comment on peut donner une interprétation des réactions de déplacement, en tenant compte des nombreux faits expérimentaux que nous avons signalés.

(¹) CREIGHTON, *Am. Chem. Soc.*, t. XXXVI, p. 2357. 60. 11. 1914.

CHAPITRE IV

ESSAI THÉORIQUE SUR LA DISSOLUTION ET LA PRÉCIPITATION DES MÉTAUX

Les difficultés que l'on rencontre dans l'établissement d'une explication théorique sont infiniment nombreuses, si l'on se propose de faire rentrer dans son cadre la multitude des faits expérimentaux. Sans prétendre donner une théorie nouvelle et complète des phénomènes de précipitation, nous chercherons bien plus à modifier les explications généralement admises, et à les adapter aux résultats que nous avons trouvés.

A notre avis, la théorie de Nernst sur la dissolution des métaux et le fonctionnement des éléments hydroélectriques, doit subir d'importantes modifications ; en particulier, le rôle des électrons qu'elle néglige doit être placé au premier plan. Nous allons indiquer rapidement les points essentiels de la théorie que nous proposons, et nous justifierons ensuite de notre choix, en examinant les applications qui peuvent être faites à un certain nombre de cas particuliers.

On admet que la caractéristique du métal, et plus généralement des corps bons conducteurs de l'électricité, est la présence, dans leur masse, d'un grand nombre d'électrons libres. Tous les auteurs n'envisagent pas de la même façon la répartition des électrons à l'intérieur de la substance conductrice. Pour les uns, et c'est l'idée généralement admise, les électrons peuvent être comparés aux molécules d'un gaz, et ils en suivent approximativement les lois. Pour d'autres,

tels que Lindemann ⁽¹⁾, ils forment une sorte de réseau coexistant avec un réseau cristallin métallique. Que l'on se rallie à l'une ou à l'autre de ces deux conceptions, il faut reconnaître que tout corps conducteur est capable de laisser échapper des électrons. Exception faite pour les corps radio-actifs, chez qui d'ailleurs le rayonnement est très complexe, il ne semble pas qu'un métal puisse en perdre spontanément de grandes quantités ; mais, d'autre part, il est établi que, sous des actions dont l'intensité paraît très faible, cette émission peut devenir notable. C'est ainsi qu'un départ d'électrons peut être provoqué par certaines radiations tombant sur des surfaces métalliques.

Indépendamment de toute hypothèse sur la répartition que peuvent présenter ces électrons au voisinage de la surface, on est amené à considérer un bloc de métal comme un véritable réservoir d'électrons ; ceux-ci tendent à s'échapper, mais, comme leur charge électrique est considérable, on peut concevoir que le chemin qu'ils ont la possibilité de parcourir hors du métal est très court ; il doit se produire une énergique action antagoniste. Suivant la nature du milieu avec lequel un métal est en contact, l'émission des électrons est favorisée ou contrariée ; mais, il est logique d'admettre, que, dans tous les cas, il existe pour un métal placé dans des conditions déterminées, une véritable *tension d'expansion* des électrons. Les conditions expérimentales étant identiques, nous admettons que la grandeur de cette tension détermine le signe électrique d'un métal par rapport à un autre. Si deux métaux A et B, ont respectivement des tensions d'expansion des électrons égales à p_1 et p_2 , et si p_1 est plus grand que p_2 , nous dirons que A est plus électronégatif que B. En fait, il est remarquable que ce sont justement les métaux alcalins ou leurs alliages, tel que l'alliage liquide potassium-

(1) LINDEMANN, *Phil. Mag.*, 29, p. 127, 1915.

sodium, qui émettent le plus facilement des électrons, sous l'influence de certaines radiations.

La comparaison d'une réaction ordinaire de déplacement avec la précipitation d'un métal sous l'action d'une force électro-motrice fournie par un générateur extérieur, permet d'utiles précisions. Nous avons vu, par exemple, que la précipitation de l'étain d'une solution de chlorure stanneux peut être réalisée de deux façons différentes : soit par contact avec un fragment métallique plus électronégatif, tel qu'un bloc de zinc, soit par électrolyse ; et, dans les deux cas, on peut, avec des dispositions expérimentales identiques, obtenir des spectres de déplacement analogues. Dans la réaction du zinc sur le chlorure stanneux, il y a à la fois émission d'électrons par le zinc, d'où précipitation des ions Sn^{++} , et en même temps dissolution des ions Zn^{++} , pour remplacer par du chlorure de zinc les molécules de chlorure stanneux détruites. Les deux phénomènes se produisent simultanément et semblent inséparables. Dans la « réaction » du courant électrique sur le chlorure stanneux, réalisée avec des électrodes inattaquables (platine ou charbon), l'étain précipite au pôle négatif, et le chlore se dégage au pôle positif, ou y forme du chlorure stannique ; il n'y a plus dissolution d'ions métalliques pour remplacer ceux qui précipitent ; la cause de la précipitation de l'étain ne peut être attribuée qu'à l'émission d'électrons qui se produit au pôle négatif. La comparaison de ces deux expériences conduit donc à admettre que la précipitation d'un métal ne s'accompagne pas nécessairement de la dissolution d'une quantité équivalente d'ions d'un autre métal. Pour que la précipitation d'un métal se produise, il suffit qu'il y ait émission d'électrons, et que les anions du sel de l'électrolyte soient neutralisés. Cette neutralisation peut se faire au pôle positif d'un générateur, ou par combinaison avec des ions positifs d'un métal. Au cours d'une réaction de déplacement, c'est l'élément le plus élec-

tronégatif qui fournit à la fois les électrons et les ions nécessaires à la transformation chimique du système.

Dans la théorie de Nernst, on admet que la pression de dissolution de chaque métal est une tendance qui pousse les ions positifs vers l'extérieur ; pour nous, un métal se dissout quand il perd ses électrons. La dissolution se produit soit lorsque les électrons ont d'eux-mêmes une tension d'expansion suffisante pour être projetés au dehors, et réagir avec les ions contenus dans le milieu extérieur, soit lorsque ces électrons sont pour ainsi dire extraits du métal par une force électrique. Ce dernier cas serait réalisé quand, dans l'électrolyse, un métal est relié au pôle positif du générateur ; l'éloignement des électrons rendrait possible la dissolution des ions de ce métal, sous l'action des anions de l'électrolyte.

Nous allons essayer de préciser cette hypothèse d'une tension d'expansion des électrons, en examinant le mécanisme possible des réactions qui peuvent se produire dans différentes circonstances. Nous distinguerons deux cas, selon que le métal considéré ne réagit pas ou réagit au contact de l'électrolyte.

Premier cas. — Soit une tige de zinc pur plongeant dans l'eau, à la température ordinaire : aucune réaction chimique ne se produit. Les réactifs les plus sensibles n'indiquent pas

le passage d'ions Zn^{++} dans l'eau : on ne peut donc pas conclure que des ions ou des électrons sont sortis du métal. Quand on essaye d'étudier au point de vue électrique le système ainsi constitué, on trouve en général que le zinc est négatif par rapport à l'eau. Il n'est pas légitime d'en conclure que des ions Zn^{++} se sont dissous. En effet, pour mettre en évidence la différence de potentiel, on réalise un circuit fermé, plus ou moins compliqué, mais dans lequel il est impossible de préciser le rôle joué par chaque section, et en

sonne on ne peut savoir si le zinc est réellement négatif ou positif par rapport à l'eau. Quand on relie par exemple au moyen de deux fils identiques en platine, le zinc et l'eau aux deux bornes d'un électromètre capillaire, les électrons du zinc ne passent pas dans l'eau, mais le fil de platine est au contraire un chemin qu'ils peuvent utiliser. On met en réalité en contact une des bornes de l'électromètre capillaire avec un milieu dans lequel se trouvent des électrons qui possèdent une certaine tension d'expansion. Il n'est alors pas surprenant que l'instrument accuse une polarité, le zinc paraissant négatif par rapport à l'eau. Mais cela ne permet en aucune façon, de conclure qu'il en est de même, lorsque le zinc et l'eau en contact sont éloignés de tout conducteur métallique extérieur.

Il est possible que la tension d'expansion des électrons du zinc soit modifiée grâce à l'électrolyte, et que, d'une manière générale, la valeur de cette tension dépende de la nature du milieu où le métal est plongé. On peut concevoir que les ions H^+ et OH^- tendent, par un phénomène d'influence, à amener à la surface du métal un changement dans la répartition des ions et des électrons de celui-ci ; mais, là encore, aucune précision n'est possible.

De la même façon on se rend compte de la différence de potentiel qui paraît exister entre deux métaux distincts plongés dans un même électrolyte avec lequel ils ne réagissent pas chimiquement. C'est ainsi qu'un fragment de zinc semble négatif par rapport à une tige de cuivre, lorsque tous deux sont en contact avec l'eau. En reliant le cuivre et le zinc aux deux bornes de l'électromètre, on met celui-ci en communication avec deux réservoirs d'électrons dont les tensions ne sont pas identiques ; celle du zinc étant la plus forte, le zinc est négatif par rapport au cuivre.

En utilisant les représentations schématiques de Kossel ⁽¹⁾,

(1) KOSSEL, *Valenzkräfte*, p. 29, 1921 (Julius Springer, Berlin) et MAUGUIN, *Théorie électronique de la valence* (Congrès de Bruxelles, avril 1922).

nous pouvons essayer de nous faire une idée plus concrète de l'équilibre qui s'établit sans réaction chimique entre de l'eau et une tige de zinc qui y est plongée. Bien que les phénomènes de cémentation prouvent que les ions des métaux à l'état solide peuvent se déplacer, nous supposerons les ions Zn^{++} pratiquement fixes dans l'intérieur du métal, ou tout au moins fixes par comparaison avec les électrons de ce même métal. Nous ne savons rien de la répartition des électrons, ni de leurs mouvements, mais il n'est pas absurde de penser



Fig. 13.

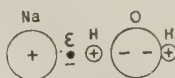


Fig. 14.

qu'ils ne sont immobiles à aucun moment, comme les molécules d'un gaz. D'autre part, leurs trajectoires tout en étant quelconques, ne peuvent s'éloigner indéfiniment des ions Zn^{++} , par suite de l'attraction électrique existant entre les ions et les électrons. Nous prendrons, comme mesure de la tension d'expansion des électrons, la distance maxima à laquelle ils peuvent s'éloigner des ions. En présence de ce réservoir d'ions positifs fixes et d'électrons mobiles qu'est le métal, nous avons des molécules d'eau, dont quelques-unes sont faiblement dissociées en ions H^+ et OH^- .

Considérons, en présence les uns des autres, une molécule d'eau dissociée et un ion Zn^{++} avec ses deux électrons. Par raison de symétrie, et à cause des actions électrostatiques réciproques, on peut admettre que les deux systèmes s'orientent de façon à affecter la disposition représentée en 13 sur la figure ci-contre. L'ion H^+ est sollicité à la fois par l'électron ϵ et par l'ion OH^- ; il tend à se rapprocher de ϵ , mais au fur

et à mesure que ce rapprochement augmente, la répulsion exercée par $\overset{++}{\text{Zn}}$, qui porte une charge double, devient de plus en plus intense ; et, si ϵ ne peut pas s'éloigner suffisamment de $\overset{++}{\text{Zn}}$, la rencontre de l'ion $\overset{+}{\text{H}}$ avec cet électron n'a pas lieu : la tension d'expansion de ϵ est insuffisante.

2^e Cas. — Il peut y avoir combinaison du métal avec des ions de l'électrolyte. Dans ce cas, il n'y a plus d'équilibre possible. Le métal perdant ses électrons peut se dissoudre, et passer dans le liquide sous forme d'ions positifs. La disparition très rapide des électrons fait que, pendant la durée de la réaction, il doit y avoir un léger excès de charges positives dans le métal.

Le cas ci-dessus envisagé est celui des métaux très électro-négatifs, qui sont capables de produire à froid, la décomposition de l'eau. En adoptant une représentation analogue à celle indiquée plus haut, mais en remplaçant l'ion zinc par l'ion sodium, par exemple, on se rendra compte de la décomposition de l'eau. $\overset{+}{\text{Na}}$ n'a plus qu'une seule charge positive ; il repoussera moins énergiquement l'ion $\overset{+}{\text{H}}$ que le faisait l'ion $\overset{++}{\text{Zn}}$, et, d'autre part, l'électron ϵ pourra s'éloigner davantage de $\overset{+}{\text{Na}}$. La rencontre de l'électron ϵ et de l'ion $\overset{+}{\text{H}}$ s'effectuera, d'où dégagement d'hydrogène et formation de soude caustique (fig. 14).

Il est remarquable qu'au fur et à mesure que le nombre de charges positives portées par l'ion métallique augmente, ce métal décompose l'eau de moins en moins facilement. La tension d'expansion des électrons verrait sa valeur diminuer, tandis que la répulsion des ions $\overset{+}{\text{H}}$ par l'ion métallique serait de plus en plus considérable. Ce n'est là évidemment qu'une simple remarque, et il est fort probable que le méca-

nisme de la décomposition de l'eau par les métaux est beaucoup plus compliqué ; en particulier, il faut tenir compte de la solubilité plus ou moins grande de l'hydrate du métal ; un hydrate insoluble peut constituer une gaine protectrice, empêchant la réaction de se propager. De plus, il est certain qu'il faut tenir compte aussi de la répartition des couches successives d'électrons dans les atomes ; pour qu'un métal décompose l'eau à froid, il ne suffit pas qu'il n'ait qu'un seul électron périphérique ; il faut aussi que, dans le tableau de la classification des éléments, il vienne immédiatement après un gaz rare, c'est-à-dire que les électrons de l'avant-dernière couche, à partir du centre, soient au nombre de 8. Ainsi le cuivre, l'argent et l'or ne décomposent l'eau qu'à très haute température, tandis que les éléments alcalins réagissent à froid, avec une grande violence. En comparant les deux séries de métaux monovalents, on voit d'ailleurs que le groupe du cuivre présente une sorte de passivité vis-à-vis de la plupart des réactifs. L'électron périphérique est énergiquement retenu ; il est peut-être plus près du centre de l'atome que dans les métaux de la série du sodium. Ceci est d'accord avec le fait que les densités du cuivre, de l'argent et de l'or, sont beaucoup plus considérables que celles des éléments de l'autre série. De la même façon, on expliquerait que les éléments bivalents de la série du calcium, à faibles densités, décomposent l'eau à froid, tandis que les métaux bivalents lourds, zinc, cadmium, mercure, sont sans action.

Un cas analogue à celui que nous venons d'envisager, est réalisé par les métaux plongés dans des solutions salines quelconques, où d'autres ions positifs que les ions H^+ sont présents. La tension d'expansion des électrons du métal en contact avec la solution peut ne pas atteindre une valeur suffisante pour qu'il y ait combinaison avec les ions H^+ de l'eau ; mais, s'il existe dans la solution un sel AB , fortement ionisé, c'est-à-dire dont les ions A^+ et B^- sont facilement sépa-

rables, il peut arriver que le métal réagisse avec le sel AB.

Ses électrons pourront se combiner avec $\overset{+}{A}$, lequel est trop éloigné de $\bar{B}$ pour que l'action de ce dernier prédomine. Toutes choses égales d'ailleurs, la réaction d'un métal avec un sel dissous sera moins rapide quand la solution sera trop concentrée, c'est-à-dire le degré d'ionisation faible.

C'est ainsi que les électrons du zinc peuvent neutraliser les charges des ions $\overset{++}{Cu}$ dans une solution aqueuse de chlorure cuivriques, et non celles des ions $\overset{+}{H}$; pratiquement, le zinc précipite le cuivre des solutions de ses sels, et ne décompose pas l'eau à froid. Dans la théorie de Nernst ⁽¹⁾, on explique ce fait en disant que, « par suite de la grandeur de la tension de dissolution, les charges électrostatiques acquièrent une grandeur telle que d'autres ions positifs qui se trouvent dans la solution, sont chassés de la solution vers le métal ». On ne voit pas très bien pourquoi la répulsion électrostatique de la solution est en même temps sélective, et s'exerce sur les ions $\overset{++}{Cu}$, sans inquiéter les ions $\overset{++}{Zn}$.

En somme, avec l'hypothèse que nous proposons, nous attribuons aux électrons un rôle de premier plan. Cette conception est appuyée sur une série de faits, précédemment exposés, et que nous résumerons en deux mots :

1° sur une lame non conductrice, la réaction de déplacement ne donne pas un dépôt métallique continu ; l'observation de la croissance des dendrites montre qu'il n'y a pas un afflux d'ions de la solution vers le métal, mais, au contraire, une véritable émission de la part de ce dernier ;

2° une ramification dendritique accidentellement brisée ne s'accroît plus, parce qu'elle ne reçoit plus d'électrons du métal qui se dissout ;

(1) NERNST, *Traité de chimie générale*, t. II, p. 389, 1923.

3° dans un circuit, une émission d'électrons par le pôle négatif d'un générateur est suffisante pour produire la précipitation d'un métal dissous.

Il importe ici de remarquer que la précipitation du métal au pôle négatif n'est pas nécessairement produite par des électrons qui, sortant du générateur, ont parcouru toute la longueur du conducteur. Considérons l'extrémité d'un fil de platine plongeant dans une solution de nitrate d'argent ; les électrons du platine ne peuvent s'éloigner des ions de ce métal à plus d'une certaine distance d , qui mesure leur tension d'expansion. Quand ce même fil constitue la cathode d'un circuit, la distance à laquelle les électrons peuvent s'éloigner devient égale à d_1 , avec $d_1 > d$. Cet éloignement peut devenir suffisant pour que le contact avec un ion Ag^+ soit possible : cet ion précipite. Mais, la tension d'expansion des autres électrons voisins se transmet de proche en proche, comme une pression se transmet par les molécules d'un gaz ; l'argent précipité reçoit un électron et devient capable à son tour de neutraliser la charge d'un ion Ag^+ voisin, et ainsi la précipitation de l'argent se poursuit. La formation d'une dendrite de 5 cm. de long ne correspondrait ainsi qu'à un déplacement de 5 cm. de tous les électrons le long du circuit.

Conséquences.

Il était intéressant de chercher à appliquer cette théorie à un certain nombre de cas particuliers, parallèlement à la théorie de Nernst. C'est ce que nous avons tenté, et qui nous a permis de fournir quelques explications nouvelles de phénomènes connus.

I. *Electrisation de contact.* — On sait que deux métaux différents en contact dans l'air, prennent des charges de

signes contraires. Plusieurs auteurs ont classé les métaux d'après cette propriété; ils ont établi des listes, dans lesquelles les éléments sont rangés dans un ordre tel, que chaque métal est positif par rapport à celui qui le précède. Héséhoux (1) a trouvé qu'une telle série correspond à peu près à celle que l'on obtient en établissant une classification d'après les densités; les métaux se suivraient de + vers —, suivant leur densité croissante.

Nous avons déjà indiqué plus haut comment il se fait que le zinc paraît négatif par rapport au cuivre, quand les deux métaux sont plongés dans l'eau. Considérons maintenant le cas du contact zinc-cuivre, dans l'air. Soit p_1 la tension d'expansion des électrons du zinc; si p_2 désigne celle des électrons du cuivre, on sait que p_1 est supérieure à p_2 . Réaliser le contact zinc-cuivre, c'est donc mettre en communication deux milieux où les tensions sont différentes; il y a tendance à égalisation. Un certain nombre d'électrons doivent passer du zinc dans le cuivre; ce dernier prend ainsi une charge négative plus grande que celle qu'il a normalement. L'expérience montre que le cuivre et le zinc deviennent respectivement négatif et positif, par rapport à leur état initial. Lodge (2) a d'ailleurs fourni pour ce même cas une explication analogue: il pense que le contact du zinc avec le cuivre égalise deux potentiels, primitivement différents.

Le rôle du cuivre que l'on ajoute pour permettre l'attaque du zinc pur par un acide apparaît nettement; il sert à faciliter la sortie des électrons du zinc, et augmente ainsi la vitesse de dissolution de ce dernier. Ce n'est d'ailleurs pas là un cas exceptionnel, et, d'une façon générale, on peut prévoir que la dissolution d'un métal sera favorisée par le contact avec un élément plus électro-positif que lui (Exemples: rôle du plomb vis-à-vis du zinc, du platine vis-à-vis du zinc, du mercure vis-à-vis de l'aluminium ou du cuivre, etc.).

(1) HESÉHOUS, *Journ. de la soc. russe phys. chim.*, 1901-1902-1903-1905.

(2) LODGE, *Phil. Mag.*, 49, p. 351 et 454, 1900.

II. *Séparation des métaux par électrolyse.* — Soient deux métaux A et B, dont les électrons respectifs ont des tensions d'expansion p_1 et p_2 , avec $p_1 > p_2$; supposons ces deux métaux précipités sur la cathode, dans un appareil à électrolyse en action. A et B tendent à se dissoudre en perdant leurs électrons, mais ils en reçoivent constamment du pôle négatif du générateur, et la dissolution ne peut se faire. On diminue lentement la différence de potentiel aux bornes du générateur : les électrons arrivent à la cathode avec une pression de plus en plus faible ; quand cette pression ne peut plus équilibrer p_1 , le métal A se dissoudra complètement. La différence de potentiel diminuant toujours, la pression des électrons devient inférieure à p_2 , et B se dissout. Inversement, si dans une solution renfermant des sels de A et de B, on fait croître progressivement la différence de potentiel, B se déposera dès que la pression des électrons arrivant à la cathode sera supérieure à p_2 ; A se déposera ensuite quand la valeur de p_1 sera dépassée.

III. *Fonctionnement des éléments hydroélectriques.* — Le fonctionnement des piles hydroélectriques s'explique aussi commodément à l'aide de notre hypothèse. Considérons deux solutions aqueuses, l'une de sulfate de zinc, l'autre de sulfate de cuivre, séparées par une cloison poreuse. Dans la première plonge une lame de zinc ; dans la seconde, une lame de cuivre ; il ne se produit rien, tant qu'une communication métallique n'existe pas entre les deux métaux. On dit le plus souvent que les ions $\overset{++}{\text{Zn}}$ repoussent les ions $\overset{++}{\text{Cu}}$ sur le cuivre, jusqu'à lui donner une charge positive, mais que le dépôt effectif du cuivre ne peut se faire qu'autant que les deux tensions électrolytiques de dissolution sont égalisées par l'intermédiaire d'un conducteur, ce dernier ne pouvant être que métallique. On ne voit pas très bien pourquoi les ions $\overset{++}{\text{Cu}}$ ne sont pas au contraire chassés vers le zinc par un effet

de répulsion électrostatique de la solution, comme cela a été admis précédemment, dans le cas du déplacement du cuivre par le zinc.

D'après nous, le rôle du fil métallique extérieur est simplement de livrer passage aux électrons issus du zinc. Dans ces conditions, le cuivre tend à prendre une charge négative ; les électrons ne passent pas dans la solution ; ils se fixent sur les ions Cu^{++} qui se trouvent précipités sous forme d'atomes neutres. La seule raison est que le fil métallique offre à la progression des électrons un chemin beaucoup moins résistant que tout autre qui pourrait être choisi dans le sein de l'électrolyte.

On peut, d'autre part, expliquer l'influence des variations de concentration des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc. En effet, soit un bloc de zinc plongé dans une solution diluée de sulfate de zinc. Les ions Zn^{++} de cette solution tendent à attirer vers l'extérieur du zinc métal les électrons voisins de la surface ainsi leur tension d'expansion augmentera. Une solution concentrée de sulfate de zinc renfermera moins d'ions Zn^{++} , et par suite attirera beaucoup moins les électrons. On prévoit qu'une diminution de la concentration du sulfate de zinc augmentera la charge négative de la lame de zinc ; une diminution analogue pour la solution de sulfate de cuivre augmente la charge négative du cuivre. Dans le premier cas, il y aura un accroissement de la force électromotrice ; dans le second cas, c'est une diminution qui se produira.

Il est possible aussi de se rendre compte du fait qu'un acide, en solution très concentrée, réagit presque toujours lentement sur un métal. Les ions sont rares, et la sortie des électrons n'est pas favorisée par leur attraction. En fait, la vitesse d'attaque est réglée par l'ionisation du milieu ; l'attaque est plus rapide quand celle-ci augmente. Si elle passe souvent

par un maximum, c'est qu'à partir d'une certaine dilution, le retard à la réaction peut provenir de l'éloignement des ions dans l'intérieur de la solution.

Quelquefois un métal n'en déplace pas un autre malgré les prévisions thermochimiques ; nous avons trouvé que l'étain, dans ses iodures stanneux et stannique, n'est pas déplacé par le zinc ; nous expliquons ce fait par l'hydrolyse très rapide que subissent ces composés. Il y a, dans les solutions aqueuses, un peu d'acide iodhydrique et de l'oxyde d'étain hydraté. Les électrons émis par le zinc réagissent sur les ions $\overset{+}{\text{H}}$ de l'acide iodhydrique ; mais, ceci entraîne un déplacement de l'équilibre ; l'acide est remplacé au fur et à mesure de sa destruction, grâce à une augmentation de l'hydrolyse ; l'étain se dérobe ainsi à la réaction. En fait, on constate expérimentalement le dégagement de l'hydrogène, la formation de l'iodure de zinc, et une précipitation d'hydrate d'étain.

IV. *Spectres de déplacement obtenus avec un couple.* — Nous avons réalisé des réactions de déplacement à l'aide de couples, en utilisant toujours le même dispositif que précédemment. Un couple zinc-cuivre, composé d'un bloc de zinc et d'un bloc de cuivre, réunis par une lame de cuivre, est placé sur une feuille de papier à filtrer, imprégnée d'une solution de chlorure de cuivre. On devrait observer, si effectivement les ions $\overset{++}{\text{Zn}}$ repoussaient sur le cuivre les ions $\overset{++}{\text{Cu}}$, une précipitation du cuivre, localisée uniquement sur la lame de ce métal. Or, il n'en est rien : le cuivre se dépose aux deux pôles, et le spectre de déplacement formé autour du zinc, est aussi développé que celui qui prend naissance autour du cuivre.

On ne peut pas expliquer ce fait en partant de la conception de Nernst. Dans la chimie inorganique d'Holleman (1912), où il est question de l'action du couple zinc-plomb

sur les solutions des sels de plomb, l'auteur indique tout simplement que le plomb se dépose sur le zinc, « par suite d'un effet localisé ».

Nous envisageons la question d'un autre point de vue. La tension des électrons du zinc a deux chemins possibles : l'un

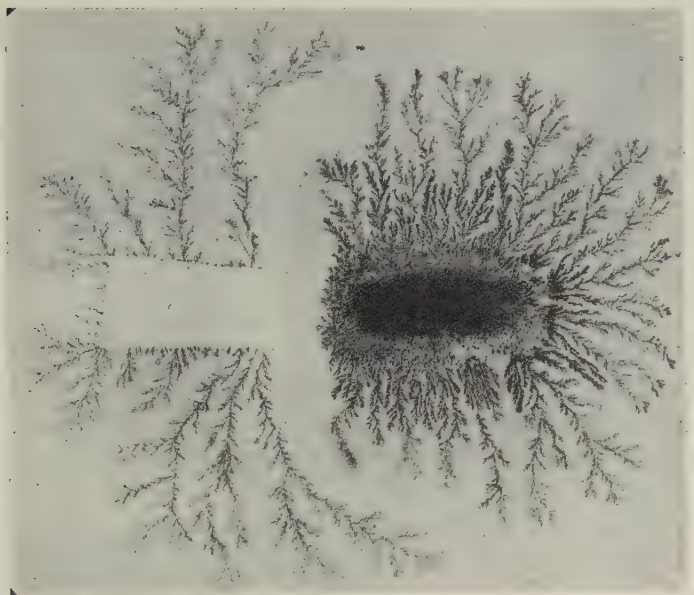


Fig. 15.

dans les dendrites qui naissent dans la solution, au fur et à mesure que les électrons neutralisent les ions Cu^{++} , l'autre dans le cuivre par l'intermédiaire d'un contact métal-métal. Ce qui détermine la répartition, c'est uniquement la valeur de la résistance à vaincre. Et comme le trajet dans la lame de cuivre est moins résistant que l'autre, on peut s'attendre à un afflux plus considérable des électrons sur le cuivre. Il doit en résulter une dissymétrie des deux spectres de dépla-

cement. C'est ce que l'expérience vérifie. Nous reproduisons ci-contre une photographie d'un système de deux spectres de déplacement, obtenus en décomposant une solution de chlorure cuivrique par un zinc et un cuivre, reliés extérieurement par un fil de cuivre. Le cuivre se dépose d'abord sur le zinc; c'est seulement au bout de quelques heures (en utilisant une solution cuivrique deux fois normale), que les dendrites apparaissent sur le cuivre. C'est qu'à ce moment, la résistance opposée par les dendrites à la progression des électrons, devient supérieure à celle opposée par la branche extérieure. On voit nettement que les lignes de cristaux qui se développent, à partir de ce moment, sur le cuivre, tendent à envelopper celles partant du zinc. La dissymétrie des spectres de déplacement correspond à une dissymétrie électrique. La charge négative du cuivre augmente, comme l'indique la déformation de la ligne neutre. Ceci est conforme à l'explication que nous avons donnée.

Des expériences identiques ont été faites avec d'autres systèmes, en particulier avec les couples étain-zinc, cadmium-zinc, plomb-zinc, sur des solutions de sels d'étain, de cadmium et de plomb. Toutes ont donné le même résultat. Le retard dans l'apparition du spectre sur le cuivre, dans le couple zinc-cuivre, peut être diminué si l'on abaisse la résistance du conducteur extérieur. On peut même obtenir un dépôt simultané aux deux pôles. Pour cela il suffit de fondre, dans des tubes de verre en U (ou des tubes de terre réfractaire), les deux métaux du couple; chaque métal occupe une des branches du tube. Après solidification et refroidissement, les tubes sont brisés; on obtient ainsi des couples en forme de fer à cheval, dont la section est aussi grande que l'on veut, et la résistance ohmique très faible. Après polissage des extrémités, le couple est prêt à être utilisé pour les essais.

V. Application aux réactions rythmiques. — Dans le fonctionnement d'une pile hydroélectrique, et, en général,

dans une réaction de déplacement, on voit que deux phénomènes sont toujours corrélatifs. C'est, d'une part, la dissolution des ions positifs du métal, d'autre part, l'émission des électrons. Ces deux réactions, bien que simultanées, ne se font pas nécessairement avec la même vitesse. Les ions possèdent indiscutablement une inertie notable.

Le système cuivre-nitrate d'argent se prête particulièrement bien à l'observation. On peut étudier la répartition des ions Cu^{++} et Ag^+ dans la lame liquide, lorsque le spectre de déplacement a atteint quelques centimètres de diamètre, en traitant la feuille de papier par une solution de ferrocyanure de potassium; la coloration brune du ferrocyanure cuivrique se limite au voisinage de l'emplacement occupé par le fragment de cuivre. Les dendrites couvrent un cercle de

rayon à peu près double; il apparaît ainsi que les ions Cu^{++} se diffusent dans la solution avec une vitesse bien inférieure à celle de la croissance des dendrites d'argent. Deux ions, l'un d'argent, l'autre de cuivre, ne peuvent échanger leurs charges que s'ils sont en contact, ou s'il existe entre eux un lien métallique, réalisé ici par les dendrites d'argent. C'est par cet intermédiaire que les électrons du cuivre peuvent neutraliser et précipiter les ions Ag^+ . Le fait que les dendrites se développent avec une vitesse plus grande que celle de dif-

fusion de ions Cu^{++} , devient facilement explicable. Au fur et à mesure que la réaction de déplacement se poursuit, la concentration des ions Cu^{++} augmente au voisinage du cuivre; cette augmentation devrait s'opposer à la dissolution de nouveaux atomes de cuivre, et la réaction devrait se ralentir de plus en plus: l'expérience montre qu'il n'en est rien. En réalité la réaction s'accélère; ceci s'explique parce que la surface de contact métal-solution, par laquelle les électrons peuvent passer dans la solution, augmente.

Si la mobilité des ions négatifs de la solution n'est pas suffisante, on peut s'attendre à ce que le déplacement ne se fasse pas avec une vitesse uniforme. Il peut y avoir périodiquement un ralentissement de la réaction; l'expérience a montré l'existence de phénomènes rythmiques. Les alternances peuvent être entretenues (c'est le cas des précipités annulaires que nous avons réalisés sur des lames conductrices), ou s'amortir assez rapidement. C'est par le ralentissement périodique d'une réaction que l'on peut expliquer la production de forces électromotrices alternatives dans certaines piles, telles que celle décrite par Kistiakowsky (¹).

Par voie d'analogie, il est encore possible de déduire de là une explication des réactions rythmiques dont nous avons parlé. La seule différence est que, au lieu d'avoir une réaction mixte, si l'on peut dire, entre des ions et des électrons, on n'a plus à considérer que des ions. La cause principale des réactions périodiques serait l'inégalité des vitesses de diffusion des ions, inégalité que peut accentuer la nature du milieu. Dans les précipitations métalliques en zones, nous avons vu qu'il ne peut y avoir de solution de continuité parfaite entre deux zones successives, car les électrons ne peuvent pas progresser dans le liquide.

Sans entrer dans de nouveaux détails, nous rappellerons que l'expérience, précédemment décrite, du tube en U rempli de gélatine bichromatée, et dans lequel passe un courant par deux électrodes d'argent, est une confirmation de notre conception. Sous l'action de la différence de potentiel, les ions chromiques se portent à l'anode, les ions potassium à la cathode. Si la distance des surfaces sphériques de précipitation dépend des vitesses de diffusion des ions, les zones doivent être plus serrées au pôle positif qu'au pôle négatif. C'est, en effet, ce que nous avons constaté expérimentalement.

(¹) KISTIAKOWSKY, *Zeit. f. Elekt.*, XV, p. 268, 1909 et *Zeit. f. phys. chemie*, LXX, 206, p. 1909.

CHAPITRE V

APPLICATIONS A LA DÉTERMINATION DES SYSTÈMES CRISTALLINS DE CERTAINS MÉTAUX

Les phénomènes de précipitation dendritique peuvent être utilisés pour caractériser, en analyse microchimique, un certain nombre de métaux. On peut aussi les mettre à profit pour déterminer les systèmes cristallins auxquels ces éléments appartiennent.

L'application à l'analyse microchimique a déjà été tentée dans quelques cas particuliers. E. M. Chamot ⁽¹⁾, dans ses manipulations de microchimie, ne considère pas spécialement les réactions de déplacement des métaux; dans sa classification, il ne les distingue pas des réactions entre un sel solide et une dissolution. Sans d'ailleurs fournir beaucoup de détails à ce sujet, il indique que, dans le nitrate de plomb dissous, ce métal peut être précipité et décelé par le magnésium. Nous croyons que l'on peut utilement généraliser l'emploi de cette méthode, et l'appliquer couramment à la recherche de plusieurs éléments. Laissant provisoirement de côté la précipitation de l'étain, qui offre des caractères tout à fait spéciaux, nous passerons en revue un certain nombre d'expériences susceptibles d'utilisation pratique.

Nous avons vu que les réactions de déplacement donnent naissance à des formes squelettiques; l'examen de ces édifices permet souvent de déduire avec certitude la symétrie cristalline du métal. En effet, d'après une remarque que

(1) E. M. СНАМОТ, *Chemical microscopy*, 1916.

nous avons faite, et qui s'est toujours trouvée vérifiée dans les nombreux cas étudiés jusqu'ici, les formes squelettiques sont constituées par des assemblages de petits cristaux orientés. Cette orientation est telle qu'un de leurs axes soit dans le prolongement de l'axe correspondant, appartenant au cristal élémentaire formé immédiatement avant eux.

Voici divers exemples, empruntés indistinctement à la cristallisation des sels et des métaux, exemples qui permettront de préciser un certain nombre de points.

Le chlorure de sodium cristallise anhydre dans le système cubique. On peut obtenir des formes squelettiques par refroidissement très lent d'une solution aqueuse acidulée par l'acide chlorhydrique ; la préparation est encore plus facile avec une solution neutre renfermant d'autres sels minéraux, en particulier des sulfates de magnésium et de sodium. La genèse des formes squelettiques est la suivante : sur un élément cubique de chlorure de sodium se fixent d'autres cubes identiques, de telle sorte que deux faces coïncident exactement. Si rien ne trouble la cristallisation, l'édifice formé est parfaitement symétrique : il se compose de sept cubes élémentaires. La forme squelettique se développe régulièrement par l'adjonction de six nouveaux cubes qui se fixent sur les six faces les plus éloignées du centre, et ainsi de suite. On obtient un assemblage étoilé, formé de trois lignes de cristaux tri-rectangulaires, orientées suivant les trois axes quaternaires du cube élémentaire primitif. En fait, les petits cubes de chlorure de sodium sont très souvent de dimensions inégales.

Le chlorure thalleux se comporte de façon analogue, mais les cristallites sont beaucoup plus petits, et on les distingue à peine, même en employant un fort grossissement. L'aspect observé est celui d'étoiles à six branches. On pourrait conclure prématurément à une symétrie hexagonale : il n'en est rien. L'illusion provient de ce que l'édifice trirectangle repose sur la lamelle du microscope par trois extrémités ; en

faisant varier la mise au point, l'observateur se rend compte immédiatement que les trois lignes de cristaux ne sont pas disposées dans le même plan.

Le chlorure cuivreux cristallise en tétraèdres réguliers. La forme squelettique prend naissance par fixation, sur chaque face, d'un nouveau cristal qui paraît emboîté sur le pré-

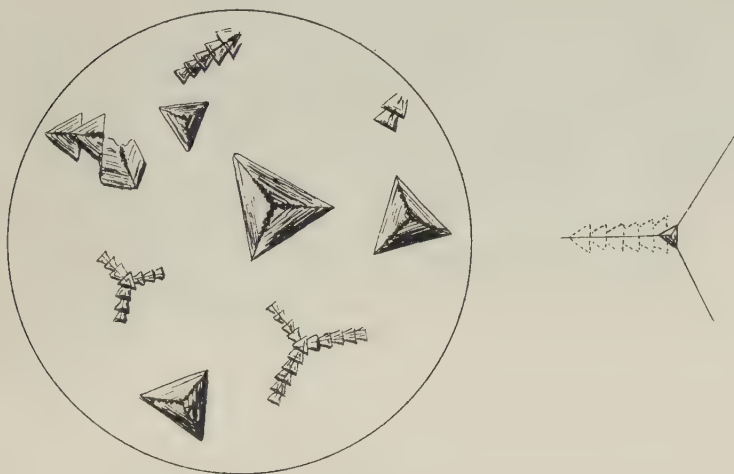


Fig. 16.

Cristaux de chlorure cuivreux (Grossissement : 120 diam.).

cédent. La figure 16 indique l'aspect obtenu. Les cristallites sont orientés de façon à dessiner dans l'espace quatre lignes, qui sont les prolongements des quatre axes ternaires du tétraèdre central. On pourrait imaginer une autre forme, dans laquelle les divers tétraèdres seraient tous placés de telle sorte que leurs bases soient dirigées vers le centre du squelette (en pointillé sur la figure). Nous n'avons jamais observé un tel groupement.

On peut multiplier les exemples de formes squelettiques dont le développement et les particularités peuvent être étudiés au microscope. De l'ensemble des faits expérimentaux

se dégage cette remarque, dont nous ferons une application constante : les cristallites qui constituent les formes squelettiques sont disposés de telle manière qu'ils matérialisent en quelque sorte dans l'espace, les axes de symétrie du corps étudié. En général l'observation des squelettes permettra de déterminer la symétrie cristalline, même sans le secours d'un fort grossissement.

Remarque. — Ici apparaît une fois de plus l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir étudier expérimentalement la formation et la structure des cristallites. Cette structure n'est pas nécessairement la même que celle du gros cristal dont nous examinerons le développement à partir de la forme squelettique.

Selon les conditions expérimentales, la forme squelettique d'un même corps peut varier ; un élément reste toujours constant : c'est l'angle de deux lignes de cristaux ; mais l'abondance des ramifications peut être plus ou moins grande.

On sait que les formes squelettiques s'obtiennent d'autant plus facilement que la solution mère est plus près de la saturation, et que la cristallisation se fait plus rapidement. Quand la concentration est suffisante, la cristallisation se fait comme nous l'avons indiqué plus haut, et le cristal initial joue un rôle prépondérant pour l'orientation des branches du squelette ; il ne se forme pas de ramifications secondaires sur les différents axes que l'assemblage squelettique dessine dans l'espace. Le cristallite central semble ainsi se différencier nettement des autres cristallites, lui seul ayant été le point de départ de plusieurs ramifications. Au fur et à mesure que la concentration diminue, ou quand la cristallisation se fait plus lentement, on peut dire en quelque sorte que l'individualité de chaque cristallite cherche à s'affirmer. Tous tendent à jouer un rôle dans l'orientation et le développement de l'édifice : la forme squelettique se ramifie. La symétrie caractéristique du système cristallin apparaît non

seulement autour du cristallite central, mais, à des degrés divers, autour de tous les autres. Tout à l'heure, quand la concentration était suffisante, il n'y avait qu'un polyèdre portant d'autres cristaux aux extrémités de ses axes ; maintenant ce privilège n'existe plus : la forme squelettique n'a plus de centre. Pour une dilution suffisamment grande, variable avec les différents sels, et une vitesse de cristallisation assez faible, on peut dire que le squelette n'existe plus. Les cristaux qui se forment sont plus gros, souvent isolés, quelquefois mâclés, mais alors conformément aux lois classiques de la cristallographie. Un exemple particulièrement typique est fourni par le chlorure thalleux. Ce corps est en magnifiques cristaux cubiques, très réfringents, quand la solution où il prend naissance est évaporée très lentement, à froid. La précipitation d'une solution concentrée d'un sel de thallium par addition d'un chlorure ne donne que des formes squelettiques. La même observation est aussi facile à faire sur le phosphate ammoniaco-magnésien, qui est toujours en gros cristaux quand il s'est formé à froid dans des solutions diluées.

On sait qu'un sel cristallisé sous forme squelettique n'est pas en équilibre avec son eau-mère, celle-ci étant soustraite à l'évaporation. Peu à peu les cristaux se complètent aux dépens de leurs voisins, et l'équilibre est atteint lorsque leur volume est maximum pour une surface aussi petite que possible. Cette transformation parfois très lente, est souvent observable au microscope. On remarque alors que les axes de symétrie du gros cristal définitif ont l'orientation des branches de la forme squelettique ; pendant un certain stade de la croissance on distingue nettement celle-ci, à l'intérieur du cristal. L'expérience peut être faite sur le chlorure cuivreux. La figure 10 représente une préparation de ce composé ; la forme squelettique primitive est bien visible dans un cristal. Le chlorure cuivreux obtenu par réduction du

chlorure cuivrique au moyen du chlorure stanneux, se prête particulièrement bien à cette observation.

Sous réserve que le passage de la forme squelettique au type définitif ne peut être observé chez les métaux, toutes les considérations précédentes s'appliquent aux réactions de déplacement. C'est ainsi que l'étain, précipité du chlorure stanneux par le zinc, est formé d'éléments quadratiques, groupés suivant une ligne droite qui coïncide avec la direction d'un axe binaire du cristal. De place en place, des ramifications obéissant à la même loi, prennent naissance à angle droit, par rapport à la ligne primitive. Comme pour les sels, l'abondance ou la rareté de ces ramifications dépend aussi de la nature du métal qui produit la précipitation. En général, les ramifications sont d'autant plus rares que ce métal est plus électronégatif. Deux spectres d'étain, produits, l'un par action de l'aluminium, l'autre par action du zinc, sur une même solution de chlorure stanneux sont très différents ; le premier est de beaucoup le moins ramifié.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, on ne peut songer à utiliser les réactions de déplacement pour caractériser tous les métaux qui peuvent être précipités des dissolutions de leurs sels. Un certain nombre d'entre eux, particulièrement les meilleurs conducteurs de l'électricité, donnent des cristaux extrêmement petits, ou des formes squelettiques très difficiles à interpréter. Le cuivre et l'argent rentrent dans cette catégorie. Ces deux éléments sont décrits dans les traités comme appartenant au système cubique.

Dans les dendrites de cuivre, on distingue difficilement, même en employant un fort grossissement (700. à 800 diamètres), de minuscules octaèdres et tétraèdres, ainsi que des assemblages squelettiques, paraissant se rattacher à l'octaèdre régulier. Pour l'argent, les conclusions sont un peu plus nettes. Dans les régions périphériques du spectre de déplacement, on observe souvent des formes squelettiques assez bien développées, et sur la symétrie desquelles on ne peut se

méprendre. Ce sont des assemblages matérialisant les axes quaternaires d'un octaèdre, ou les axes ternaires d'un octaèdre régulier ; ces derniers sont les plus fréquents. En raison de ces difficultés d'interprétation, les deux réactions ci-dessus sont de peu de valeur.

De même, la plupart des éléments à tendance métalloïdique, tels que l'antimoine, l'or, le platine, le tellure, ne peuvent être recherchés commodément par précipitation. Ils donnent des spectres de déplacement à peine développés, constitués la plupart du temps par des amas informes, à reflets brillants ; on remarque parfois, dans le cas de l'or, par exemple, de rares prolongements dendritiques, toujours très réduits.

Il n'en reste pas moins vrai que les réactions de déplacement utilisables en analyse qualitative, ont une supériorité marquée sur beaucoup de réactions microchimiques ordinaires. En effet, dans un mélange de plusieurs cations, chacun d'eux paraît garder son individualité. Les précipitations de différents métaux peuvent être simultanées : cela n'empêche pas de distinguer côte à côte les diverses sortes de dendrites. C'est ainsi que l'étain et le cadmium, l'étain et le plomb, peuvent être distingués quand des mélanges de leurs sels sont précipités par l'aluminium ou le zinc. Cette remarque peut avoir d'intéressantes applications pour la mise en évidence de certaines impuretés dans les métaux.

Il peut arriver, et c'est en somme le seul cas litigieux, qu'un métal ne précipite pas, par exemple lorsqu'il est englobé dans un anion complexe ; nous aurons l'occasion d'en signaler plus loin de curieux exemples.

Détermination des systèmes cristallins de quelques métaux

Thallium. — Les différents auteurs qui ont étudié les propriétés de cet élément n'ont jamais indiqué à quel système

cristallin il appartient. Förster ⁽¹⁾, qui donne peut-être les renseignements les plus précis sur ce point, se contente de dire que, par électrolyse, en présence d'acide sulfurique, le thallium se dépose à la cathode en aiguilles et feuillets brillants.

L'examen microscopique des dendrites de thallium, obtenues par déplacement, nous a permis de conclure que ce métal cristallise, comme le bismuth, dans le système hexagonal ⁽²⁾. Les expériences ont été faites avec des solutions de différents sels thalleux ; le sulfate neutre donne des dendrites particulièrement remarquables au contact du zinc. Nous avons préparé le sulfate SO_4Tl_2 pur, anhydre, par action de l'acide sulfurique pur sur l'iodure thalleux, ces deux composés étant pris en quantités correspondantes à la réaction théorique ; l'acide iodhydrique formé est éliminé par chauffage ménagé au bain de sable. On soumet le sulfate obtenu à plusieurs cristallisations successives pour le purifier ; deux ou trois suffisent pour éliminer toute trace d'acide.

Le thallium déplacé présente non seulement de grandes formes squelettiques, caractérisées par des ramifications à 60° , mais aussi des lamelles de plus grande taille, facilement observables, et qui sont hexagonales (fig. 17).

A côté d'hexagones parfaitement réguliers, et d'ailleurs assez rares, on observe aussi des formes irrégulières très variables ; ces formes peuvent être considérées comme dérivées d'hexagones réguliers, dont un ou plusieurs côtés se seraient déplacés, en restant toujours parallèles à leurs directions primitives. L'aspect le plus fréquent est celui d'un rhombe de 120° , dont les deux angles aigus sont remplacés par deux petites droites, parallèles à la plus petite diagonale. Si aucune cause étrangère n'influe sur la cristallisation, on

⁽¹⁾ FÖRSTER, *Zeitsch. anorg. Chemie*, XV, p. 71.

⁽²⁾ Des recherches récentes, à l'aide des rayons X, ont montré que le thallium est hexagonal, à structure compacte (G. R. LEVI, *Nuova Cimento*, t. I, p. 137. 6, 1924, et *Bull. Soc. Chim.*, mars 1925, p. 387).

aurait toujours des lamelles hexagonales régulières. Les longues aiguilles des formes squelettiques sont constituées par ces rhombes tronqués. La vitesse de formation d'une lamelle n'est pas la même dans toutes les directions ; elle est

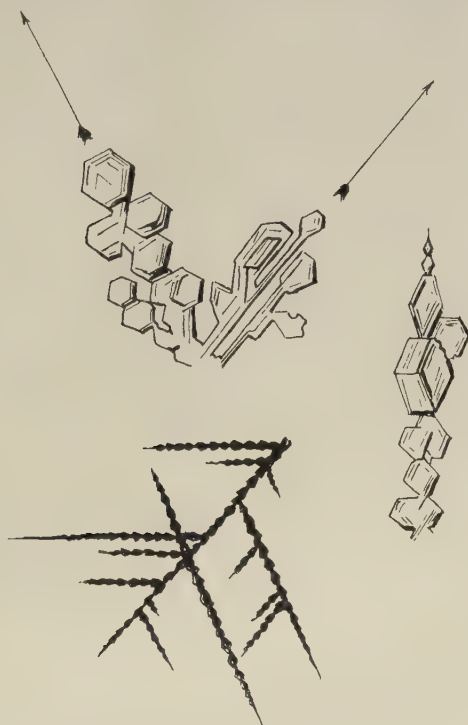


Fig. 17.

Formes squelettiques et cristaux hexagonaux du thallium.

(Grossissement : 120 diam.).

Les flèches indiquent les directions suivant lesquelles la vitesse d'accroissement est maxima.

plus considérable suivant un seul axe de l'hexagone fondamental ; le métal qui se dépose tend toujours à s'éloigner du fragment central produisant le déplacement, et l'observation directe montre que la direction d'allongement des hexagones

est la même que la direction d'accroissement de la branche squelettique.

Dans les sels thalliques, l'ion thallium est porteur de trois charges positives ; il se pourrait qu'en les perdant dans une réaction de déplacement, il ne donne pas les mêmes cristaux qu'un sel thalleux.

Un certain nombre d'essais ont été faits avec des solutions de chlorure thallique. Ce corps a été préparé par l'action du chlore sur du chlorure thalleux en suspension dans l'eau ; après filtration, on fait cristalliser par évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, à température ordinaire. Le dépôt métallique, obtenu par précipitation d'une solution de ce corps par le zinc, se forme rapidement. On ne peut pas conclure à de réelles différences avec les spectres que donnent les sels thalleux. A la vérité, les lamelles rhombiques ou hexagonales de thallium sont très rares ; mais, les formes squelettiques, très nombreuses et très belles, sont invariablement caractérisées par un angle voisin de 60° , et ceci indique toujours la même symétrie cristalline.

L'examen attentif des lignes de cristaux que donne le thallium, montre que les hexagones élémentaires qui constituent ces lignes, au lieu d'être simplement accolés, sont légèrement imbriqués les uns sur les autres, à la façon des tuiles d'un toit.

Bismuth. — Les expériences ont été faites avec du nitrate de bismuth, additionné d'acide nitrique en quantité exactement suffisante pour éviter la précipitation du nitrate basique par hydrolyse. Au contact du zinc, le bismuth se sépare rapidement. L'aspect du spectre métallique obtenu varie peu quand la concentration de la solution change.

Le bismuth précipité est constitué par un réseau de fines aiguilles, greffées les unes sur les autres sous l'angle constant de 60° . Elles dessinent quelquefois, par ramifications successives, des contours hexagonaux presque complets,

comme celui représenté sur la figure 18. Ces formes squelettiques permettent de conclure que le bismuth cristallise dans le système hexagonal. Cette observation confirme d'ailleurs ce que l'on sait déjà sur la forme cristalline de cet élément. Dans un travail publié dès 1849, Rose ⁽¹⁾ a fait connaître que le bismuth appartient au système rhomboédrique, et qu'il

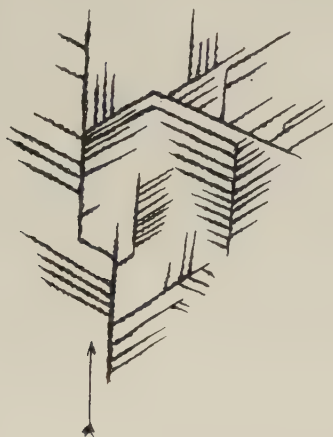


Fig. 18.

Formes squelettiques de Bismuth (Grossissement : 120 diam.).

est caractérisé par un angle de $87^{\circ}40'$. L'analyse de la structure au moyen des rayons X conduit à la même conclusion.

Quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons jamais obtenu de cristaux de bismuth de grandes dimensions, mais toujours des formes squelettiques. Nous n'avons jamais observé non plus de cristaux appartenant à d'autres systèmes que le système hexagonal, bien qu'il puisse exister plusieurs variétés de bismuth ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Rosé, *An. Ph. Ch. Pogg*, 77, p. 143, 1849.

⁽²⁾ COHEN et MOESVELD, *Zeitsch. physik. Chem.*, 85, p. 419, 1913.

Nous avons indiqué précédemment que la réaction du zinc sur la solution de nitrate de bismuth, est une de celles qui se prêtent le mieux à l'étude de la vitesse variable avec laquelle se fait une précipitation. Chaque fois que cette vitesse passe par un minimum, les aiguilles métalliques forment un feutrage plus compact ; le spectre de déplacement paraît constitué par des couronnes concentriques, alternativement claires et foncées.

Plomb. — On admet jusqu'à présent que le plomb peut exister sous deux formes cristallines différentes. D'après Stolba⁽²⁾ et Warren⁽³⁾, il est cubique lorsqu'il cristallise après fusion, ou a été précipité d'un de ses sels par le zinc. O. Lehmann⁽⁴⁾ indique qu'il peut cristalliser dans le système monoclinique, lorsqu'il est déposé par électrolyse ; la forme des cristaux serait d'ailleurs variable avec la différence de potentiel sous laquelle s'effectue cette électrolyse. Le point de fusion de ces cristaux est le même que celui du plomb ordinaire. Dans l'électrolyse des sels de plomb, Cohen et Inouye⁽⁵⁾ ont obtenu des lames minces ou des octaèdres ; mais les constantes physiques de ces deux formes seraient les mêmes.

Enfin, Wœhler⁽⁶⁾ avait signalé l'existence de cristaux rouges, transformables en plomb gris, obtenus dans l'électrolyse du nitrate de plomb dissous. Ces cristaux n'ont pu être reproduits.

La précipitation du plomb, effectuée dans diverses conditions et avec des sels variés (acétates, nitrate, sels doubles d'étain et de plomb) par l'aluminium, le magnésium, le zinc, le cadmium ou l'étain, nous a toujours donné sensiblement

(¹) STOLBA, *Journ. prakt. Chemie*, 94, 113, 1865 et 96, 178, 1865.

(²) WARREN, *Chem. News*, 61, 183, 1890.

(³) O. LEHMANN, *Zeitsch. kristallog.* 17, 274, 1889.

(⁴) COHEN et INOUE, *Zeitsch. phys. Chem.* 74, 202, 1910.

(⁵) WOEHLER, *J. prakt.*, 87, 479, 1872.

les mêmes résultats. A côté de formes squelettiques, caractérisées par un angle de ramification voisin de 90° , et rappelant beaucoup celles de l'étain, on rencontre surtout des dendrites de symétrie tétraédrique. En général les directions des quatre axes ternaires du tétraèdre sont nettement indiquées. De place en place, sur une ligne de cristaux, de gros tétraèdres se forment incomplètement ; l'angle obtus de deux axes consécutifs sert de support à un épaississement. Il en résulte un aspect particulier, dont la symétrie n'apparaît pas toujours nettement au premier examen.

Il n'est pas rare d'observer d'assez gros tétraèdres bien formés, aux extrémités de quelques dendrites. Nous n'avons jamais rencontré de cristaux monocliniques ; mais, par contre, pour d'assez grandes dilutions (correspondant à des teneurs en plomb métal inférieures à 1 0/0) on voit fréquemment des lignes de cristaux flexueuses, dont le système est indéterminable.

Le déplacement du plomb dans une solution fraîchement préparée du chlorure double de plomb et d'ammonium, n'a pas révélé de formes cristallines spéciales ($\text{PbCl}_4, 2\text{NH}_4\text{Cl}$). Il est vrai que cette combinaison plombique a une faible stabilité ; la transformation en chlorure plombeux est rapide.

Cadmium. — Ce métal est décrit par divers auteurs comme appartenant au système hexagonal ⁽¹⁾ ; il est isomorphe du zinc. D'après des recherches récentes ⁽²⁾, on pourrait caractériser par des expériences dilatométriques, trois variétés de cadmium ; une seule serait stable au-dessous de 60° .

Nous avons effectivement reconnu dans nos expériences que le cadmium est hexagonal ; mais il y a quelques résér-

⁽¹⁾ WILLIAMS, *Chem., Zeitsch. für kristallog.* 23, 618, 1893 ; ROTH (KAHLBAUM, SIEDLER et), *Zeitsch. anorg. Chem.*, 28, 284, 1902.

⁽²⁾ ERNST COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XL, n° 8, 1149, 1918.

ves à faire, car cette symétrie n'apparaît pas toujours très nettement (fig. 19).

Si l'on examine avec soin les lignes de cristaux déposées d'une solution de chlorure de cadmium sous l'action du zinc, on remarque qu'elles sont formées de cristallites hexagonaux réguliers, mais fortement imbriqués. Nous avons déjà fait une remarque analogue au sujet du thallium ; mais, pour le

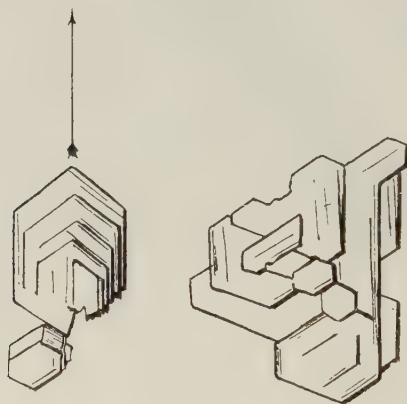


Fig. 19.

Détails des cristaux de cadmium (Grossissement : 300 diam.). La flèche indique la direction suivant laquelle la vitesse d'accroissement est maxima.

cadmium, le recouvrement partiel des hexagones successifs est beaucoup plus marqué. Les causes qui déterminent cette curieuse disposition nous échappent.

Dans une lamelle à contour hexagonal, on peut distinguer, avec les cristallographes, deux sortes d'axes binaires : ceux qui sont perpendiculaires au milieu des côtés, ou axes de première espèce ; ceux qui ont la direction des trois diagonales de l'hexagone, ou axes de seconde espèce.

Dans le cas du thallium, l'accroissement des lamelles à sa vitesse maxima dans la direction des axes de première espèce,

probablement parce que cette direction est celle suivant laquelle les électrons rencontrent une résistance minimum. L'extrémité des dendrites est terminée, non par un angle solide, mais par une arête, perpendiculaire à la direction d'allongement.

Pour le cadmium, ce sont au contraire les axes de seconde espèce qui jouent le rôle important. Une ligne de cristaux de cadmium est terminée par un sommet, et non par une arête d'hexagone.

Remarque. — Le cadmium, contrairement aux prévisions thermochimiques, n'est pas précipité de la solution aqueuse de son nitrate par le zinc, fait déjà signalé par Dauvé (¹). Il se produit cependant une réaction, et au bout de quelques heures, un abondant dépôt blanc entoure le fragment de zinc ; ce dépôt est constitué par de l'hydrate de cadmium. D'autre part, la présence de nitrite peut être mise en évidence dans la solution. Nous admettons que la transformation est la suivante : les électrons issus du zinc sont fixés par les ions H^+ de la solution ; mais l'hydrogène, au lieu de se dégager, réduit les ions NO_3^- ; le zinc passe en solution, il se forme du nitrite de zinc, tandis que le cadmium fixe deux OH pour donner un précipité d'hydrate, $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Précipitation de l'étain

Le déplacement de l'étain offre de curieuses particularités ; la stabilité de la plupart des sels stanniques, rend possibles d'intéressantes comparaisons avec les sels d'étain au minimum. Au cours de ce qui précède, nous avons eu déjà plusieurs fois l'occasion de mentionner quelques-unes des principales anomalies de cet élément.

(¹) DAUVÉ, *Thèse, Fac. des Sciences de Lille*, 1909, p. 79.

L'étain a d'abord été décrit comme appartenant au système régulier, puis Stolba a reconnu qu'il est de symétrie quadratique, et se présente sous forme de tables quadrangulaires striées, sans clivage possible. D'autres auteurs ont également indiqué qu'il pouvait parfois cristalliser en prismes à huit pans.

Des travaux relativement récents, dont la bibliographie est indiquée plus loin, ont établi qu'il y a au moins trois formes différentes d'étain : l'étain gris, l'étain tétragonal ou quadratique, et l'étain orthorhombique. Les points de transformation de ces diverses variétés seraient respectivement voisins de $+ 18$ degrés pour l'étain gris, et de $+ 200$ degrés pour l'étain tétragonal.

Les spectres que donnent les sels d'étain ont été précédemment décrits. Nous rappellerons seulement que l'étain est, avec le thallium, un des métaux pour lesquels les forces que nous avons désignées par le nom général de forces de cristallisation, ont le plus d'importance; il n'est pas rare de rencontrer des lignes de cristaux rigoureusement droites, sur des longueurs de 5 à 7 cm. La fréquence et le développement plus ou moins grand des ramifications dendritiques est en rapport avec la nature du métal qui produit le déplacement. Les ramifications sont d'autant moins nombreuses que le métal est placé plus haut dans l'échelle des tensions électrolytiques. C'est ainsi qu'avec le magnésium et l'aluminium, le chlorure stanneux donne de grandes aiguilles rectilignes, rappelant par leurs dimensions celles que l'on obtient dans l'expérience classique d'électrolyse d'une solution étendue de chlorure stanneux, par un courant de faible intensité. Avec le zinc et le cadmium, les ramifications sont beaucoup plus nombreuses.

On remarque souvent au microscope de curieuses lignes de cristaux, qui, à l'œil nu, paraissent peu différentes des autres. Elles sont constituées comme les dendrites normales par des cristallites de symétrie quadratique, mais au lieu d'être rectilignes, elles sont formées d'une succession de petites

lignes droites, inclinées à 45° sur la direction générale de la dendrite ; nous allons en préciser la disposition. Supposons un fragment de zinc, de section rectangulaire, reposant sur une feuille imbibée de la solution de chlorure stanneux. Une dendrite normale dessine une ligne droite, perpendiculaire à une arête du bloc de zinc. Pour une raison inconnue, une ligne de cristaux peut s'amorcer dans une direction différente, par exemple à 45° de l'arête du zinc. Elle se développe régulièrement, mais quand son extrémité arrive à proximité d'une ligne de cristaux voisine, son accroissement subit un temps d'arrêt ; sur le dernier cristallite prend naissance une ramification à angle droit, qui progresse rapidement en s'éloignant de l'obstacle. Cette nouvelle branche est arrêtée à son tour, de la même façon que la première, mais de l'autre côté ; un nouveau segment se reforme, et le même changement de direction se reproduit périodiquement. On a ainsi une dendrite en ligne brisée, sur laquelle prennent naissance peu à peu d'autres petites lignes de cristaux. Il est remarquable que la dendrite brisée et ses ramifications paraissent être limitées par deux droites, qui jamais ne sont franchies. Ces droites frontières, marquées sur le spectre de déplacement par deux raies blanches sont rarement parallèles ; le plus souvent elles sont convergentes vers la périphérie du spectre. Les segments rectilignes de la dendrite sont alors de plus en plus courts, au fur et à mesure que l'éloignement du zinc central augmente. On a souvent une région terminale qui prend une apparence sinusoïdale, pour abou-



Fig. 20. — Dendrite d'étain en ligne brisée (Grossissement : 120 diam.). La flèche a la même signification que dans les précédentes figures.

tir finalement à une partie rectiligne normale. Cette disposition est représentée sur la figure 20.

Quand la dilution des solutions varie, l'aspect des spectres de déplacement de l'étain change peu ; la symétrie quadratique est toujours apparente. On constate cependant une tendance à donner des lignes de cristaux flexueuses au fur et à mesure que la concentration diminue.

O. Lehmann ⁽¹⁾, observant sur la lamelle d'un microscope, l'électrolyse d'une solution renfermant à la fois du chlorure de zinc et du chlorure stanneux, remarqua que les chaînes de cristaux quadratiques d'étain étaient prolongées par des lignes plus ou moins falciformes ; il considéra ces dernières comme étant constituées par du zinc métallique. Il est peu probable qu'il en soit ainsi. En effet, dans les conditions expérimentales où s'est placé Lehmann, le dépôt de zinc par électrolyse ne paraît pas possible ; la présence de ces formes capillaires semble liée à une autre cause. En effet, on les observe en plus ou moins grande abondance dans tous les spectres de déplacement que l'on obtient avec les différents échantillons de chlorure stanneux ordinaire ; elles ne sont pas absolument localisées, mais se produisent pourtant plus fréquemment dans la zone périphérique que dans les autres régions. Nous avons tout d'abord cru pouvoir attribuer ces modifications à une variation de viscosité de la solution ; on connaît en minéralogie, de nombreux exemples de formations capillaires qui semblent avoir pris naissance par suite d'une résistance de frottement spéciale du milieu. D'autre part, le chlorure stanneux subit facilement l'hydrolyse, en donnant de l'hydrate stanneux, qui, d'abord colloïdal, pouvait opposer une certaine résistance à la formation des cristaux. Un grand nombre d'expériences, faites avec des solutions plus ou moins anciennes, c'est-à-dire plus ou moins hydrolysées, ou additionnées de substances colloïdes

(¹) O. LEHMANN, *Phys. Chem.*, 4, p. 525, 1889.

(gélatine, gomme, agar-agar, etc.) ne nous ont pas montré de différences sensibles.

La présence d'impuretés pouvant produire aussi des anomalies, il était indispensable de faire les essais avec du chlorure stanneux très pur. Nous avons d'abord préparé ce corps à partir du chlorure stannique, purifié lui-même par distillation. On précipite par le zinc pur une solution concentrée de chlorure stannique; l'étain obtenu est lavé avec de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à élimination complète des dernières traces de zinc entraîné; après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, les cristaux de chlorure stanneux hydraté sont recueillis par les procédés ordinaires.

Nous avons aussi préparé du chlorure stanneux pur à partir du chlorure stanneux commercial. On sait que, par action du gaz acide chlorhydrique sec sur le chlorure stanneux, il se forme une combinaison, liquide à la température ordinaire, et dont la formule est $\text{SnCl}_2, 2\text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾. Cet acide chlorostanneux, chauffé dans un gaz inerte, ou mieux dans un courant d'acide chlorhydrique, se décompose en abandonnant du chlorure stanneux pur, cristallisé et anhydre. Les expériences faites avec des solutions de sel d'étain ainsi préparé, ont donné des spectres de déplacement ne présentant que des lignes de cristaux de symétrie quadratique (fig. 21). Il était donc indiqué de chercher la cause des anomalies observées, dans les impuretés que renferment éventuellement les sels d'étain : des traces de plomb suffisent pour faire apparaître dans les spectres de déplacement, les lignes flexueuses dont nous avons parlé plus haut.

Nous avons pu caractériser microchimiquement le plomb, en produisant des lamelles hexagonales, jaunes, d'iodure; c'est ce métal qui, agissant comme impureté, donne naissance à de fines dendrites curvilignes. Ces dernières sont d'ailleurs comparables en tous points à celles que l'on

(1) ENGEL, *An. Ch. Phys.* [6], 17; p. 338, 1889.

remarque dans les spectres de déplacement obtenus avec les solutions diluées des sels de plomb. Ce qui est aussi remarquable, c'est la facilité extraordinaire avec laquelle les sels d'étain retiennent de faibles quantités de plomb. La mise en



Fig. 21.

évidence des plus infimes traces de ce dernier métal a été faite comme suit : des fragments de dendrites sont traités par l'acide nitrique, à chaud, dans un très petit creuset ; la solution obtenue est ensuite évaporée complètement, à température aussi peu élevée que possible, pour éviter la décomposition du nitrate de plomb formé. Après reprise par un peu d'eau, et neutralisation, si besoin est, par une goutte

d'ammoniaque diluée, le plomb est recherché, soit par la réaction colorée du sulfure, en exposant un papier humecté avec la solution à un jet d'hydrogène sulfuré, soit par formation des cristaux cubiques, noirs, du nitrite triple de plomb, cuivre et potassium. Dans ce dernier cas, pour faire l'essai, on ajoute à une goutte de liquide examiné, un mélange de nitrite de potassium et d'acétate de cuivre légèrement acidifié par de l'acide acétique.

Il est facile de constater avec les sels d'étain, l'influence de la nature de l'anion sur la rapidité avec laquelle la réaction de déplacement s'effectue. Le chlorure stanneux est décomposé très rapidement, sauf si la concentration de la solution est trop forte. Avec une solution renfermant 60 o/o d'étain métal, on n'a que quelques rares cristaux d'étain au voisinage immédiat du zinc, même après plusieurs heures de contact. La décomposition du bromure est beaucoup plus lente que celle du chlorure, à concentrations égales; quant à celle de l'iodure, elle est nulle. D'après les données de la thermochimie, la réaction de déplacement devrait pourtant se produire; nous avons dit précédemment comment nous expliquons cette apparente anomalie: l'hydrolyse de la solution est trop profonde pour permettre à la réaction de déplacement de s'effectuer.

La valence électrique joue un rôle dans la précipitation d'un métal. D'autre part, on sait qu'un ion peut exister en solution avec des charges différentes, et posséder de ce fait des propriétés physico-chimiques spéciales. Désignons par M un métal quelconque pouvant donner deux chlorures distincts, MCl_2 et MCl_4 solubles dans l'eau, et soient deux solutions renfermant, l'une, une certaine quantité de MCl_2 , l'autre du MCl_4 . Dans la première existent des ions M^{++} , porteurs de deux charges positives; dans la seconde, sont des ions M^{++++} , porteurs de quatre charges positives. Quand on fait réagir, par exemple, de la potasse sur les deux solutions,

les charges des deux sortes d'ions M sont neutralisées par celles des ions OH^- , et il se forme deux hydrates différents : $\text{M}(\text{OH})_2$ et $\text{M}(\text{OH})_4$. De même, quand on neutralise les charges des ions M en employant un autre réactif, tel qu'un sulfure alcalin dissous, on obtient encore deux composés différents, MS_2 et MS_4 . Il n'est pas inadmissible de supposer que l'on obtient toujours deux corps différents, MX_2 et MX_4 , quand on neutralise les charges des ions $\overset{++}{\text{M}}$ et $\overset{++++}{\text{M}}$, et cela quel que soit le réactif employé pour réaliser cette neutralisation. En particulier, on peut se demander s'il n'en est pas ainsi, quand cette neutralisation est faite par les électrons d'un autre métal au moyen duquel on peut déplacer le métal M. On est ainsi conduit à admettre l'existence possible de deux variétés de M, selon la nature du sel d'où ce métal est précipité.

Pratiquement, la vérification de cette hypothèse est difficile à réaliser, car, parmi les séries de sels que peuvent donner les différents ions d'un même métal, il n'y en a souvent qu'une seule qui soit très stable. C'est ainsi que les composés du plomb tétravalent et du thallium trivalent se décomposent beaucoup plus facilement que les sels normaux divalents. Parmi les métaux qui peuvent être déplacés de leurs sels à l'état métallique, l'étain fait heureusement exception, et les sels stanneux et stanniques sont stables.

Le spectre de déplacement obtenu par action du zinc sur une solution de chlorure stannique, ne renferme pas de lignes de cristaux ramifiées sous l'angle de 90° ; tel est le fait expérimental.

La figure 22 est une reproduction photographique, grossie environ deux fois, d'un système de deux spectres de déplacement bien caractéristiques à cet égard; on ne trouve en effet aucun angle droit dans les nombreuses ramifications dendritiques. Toutefois, pour que la réaction soit nette, il est indispensable de prendre certaines précautions. En effet, le



Fig. 22.

zinc ou tous autres métaux susceptibles de produire la précipitation de l'étain, agissent en même temps comme réducteurs, et ont tendance à donner ainsi naissance à une certaine quantité de sel stanneux. Cette réduction s'observe particulièrement bien avec une solution de bromure stannique; la solution se colore en brun jaune par mise en liberté du brome.

On peut diminuer beaucoup l'action réductrice du zinc, en ajoutant aux solutions aqueuses de tétrachlorure ou de tétrabromure un peu d'eau de chlore ou d'eau de brome; on peut encore remplacer les deux sels d'étain par les combinaisons que ces corps sont susceptibles de donner avec divers alcools primaires. Le composé formé avec l'alcool éthylique est particulièrement intéressant; il a pour formule $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁽¹⁾. Il est facile à préparer, par action ménagée de l'alcool absolu sur le chlorure stannique anhydre, et se prête très bien aux essais. Il en est de même pour le composé analogue que fournit le tétrabromure d'étain dans les mêmes conditions.

La symétrie cristalline du précipité d'étain que l'on obtient à partir des sels stanniques paraît être rhombique. On pense tout de suite à une identification possible avec l'étain orthorhombique connu, car, bien que la température de transformation soit supérieure à 150° , il est parfaitement admissible que cette forme existe à une température relativement basse; il y a de nombreux exemples de variétés pouvant subsister dans un grand intervalle de température, de part et d'autre d'un point de transformation.

Nous avons essayé de trouver divers caractères permettant d'établir une différence autre que celle de l'aspect entre les deux variétés que nous avons obtenues. Tout d'abord nous avons préparé les deux formes d'étain à un degré de pureté aussi grand que possible.

(1) GIRARD et CHAPOTEAUT, *C. R.*, t. LXIV, p. 1252, 1867.

La précipitation de l'étain dans deux solutions renfermant le chlorure stanneux et le chlorostannate d'éthyle, a été effectuée par du zinc pur. Les dépôts dendritiques, recueillis avec soin, sont lavés à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; jusqu'à ce que toute trace de zinc soit complètement éliminée. Pour cela, il est nécessaire de faire plusieurs prises d'essais dans le filtrat, et de rechercher le zinc microchimiquement dans chacune d'elles. On caractérise cet élément par la réaction classique au bicarbonate de soude. Il se forme un carbonate double, auquel on attribue la formule $8 \text{CO}_3\text{Zn}$, $3 \text{CO}_3\text{Na}_2$, $8 \text{H}_2\text{O}$; il est cristallisé en tétraèdres réguliers adhérant fortement au verre. Pendant les manipulations, on évite une oxydation superficielle en faisant les lavages dans un grand récipient où arrive lentement un courant de gaz carbonique. On termine par un traitement à l'alcool à 95°, et on sèche dans le vide. Les deux corps obtenus présentent une légère différence de teinte : l'étain provenant d'un sel stanneux est blanc gris, l'autre étain a un reflet un peu bleuté.

Voici l'énumération des résultats qui ont été trouvés dans la comparaison de ces deux produits. Parmi les moyens d'investigation possibles, nous n'avons pu utiliser que ceux pour lesquels nous avions à notre disposition le matériel nécessaire.

1° *Dosage de l'étain.* — Il a été fait par la méthode classique : attaque par l'acide nitrique et transformation en acide métastannique, calcination, et pesée à l'état de bioxyde SnO_2 .

Etain provenant d'un sel stanneux : 99,4 o/o de Sn ;

Etain provenant d'un sel stannique : 99,6 o/o de Sn.

Les impuretés semblent constituées uniquement par des oxydes d'étain.

2° *Etude dilatométrique.* — Une première série d'essais

a été faite avec un dilatomètre à huile que nous avons construit. Il se composait d'un réservoir de verre de 20 cm³ de capacité, prolongé par un tube de verre de 1 mm. de diamètre ; les deux courbes obtenues étaient d'allures trop semblables, pour que l'on puisse tirer de leur comparaison une conclusion nette.

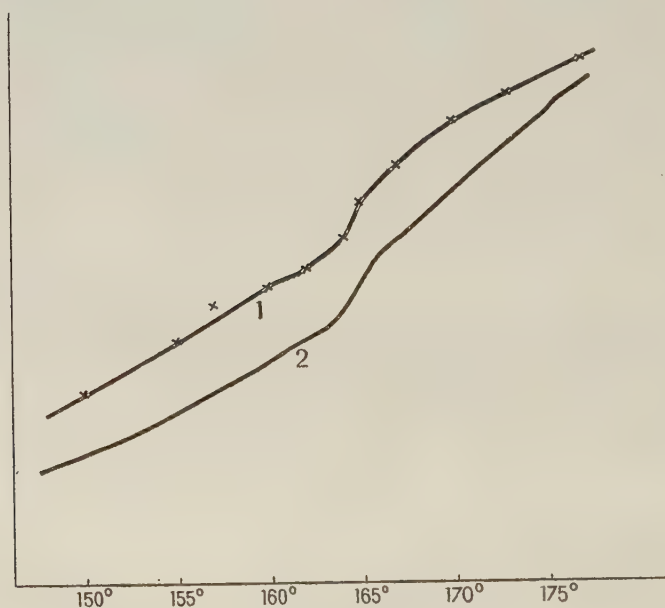


Fig. 23.

Etude dilatométrique.

1 : courbe de l'étain précipité des sels stanneux.

2 : — — — — — stanniques.

Nous avons repris cette étude avec un nouvel appareil de plus gros volume (32 cm³ environ) terminé par un tube de diamètre plus faible (42/100 de mm.). Les courbes de dilatation sont à peu près les mêmes, et toutes deux présentent une

allure irrégulière au voisinage de 165° (1). Dès lors on pouvait affirmer que l'étain précipité d'un sel stannique n'est pas l'étain orthorhombique déjà signalé.

3° *Densité.* — De premières déterminations faites dans l'eau pure, à 12°, nous avaient donné des nombres très différents pour les deux variétés. L'étain provenant des sels stanniques paraissait plus dense que l'autre. De nouvelles mesures effectuées dans des liquides mouillant mieux la poudre métallique, le nitrobenzène puis le tétrachlorure de carbone (purifiés par distillation et séchés avec l'anhydride phosphorique), ont donné des résultats différents des précédents. Les deux variétés ont des densités sensiblement égales :

7,15 pour l'étain provenant des sels stanneux,
7,18 pour l'étain provenant des sels stanniques.

Dans l'eau les résultats ont été faussés par l'adhérence des bulles d'air sur le feutrage des cristaux ; soumise à l'action du vide pendant plusieurs heures, la poudre métallique retient encore très énergiquement une quantité d'air suffisante pour influencer considérablement sur les résultats des mesures.

Les différents auteurs, qui se sont occupés de la chimie de l'étain, donnent, pour la densité de cet élément déposé par électrolyse, des nombres variant entre 7,143 et 7,178 ; pour l'étain fondu, la densité atteint la valeur de 7,29.

4° *Coefficient d'aimantation spécifique.* — Les coefficients d'aimantation spécifique ont été mesurés à l'aide d'une

(1) Ce doit être la température correspondant à la transformation Sn quadratique $\rightleftharpoons$ Sn orthorhombique. Le point de transformation serait 170° d'après Treedmann, 195° d'après Cohen (*Zeit. phys. Chem.*, t. XXX, p. 601, 1899 ; t. XXXIII, p. 57, 1900 ; t. XXXV, p. 588, 1900 ; t. XXXVI, p. 513, 1901 ; t. XLVIII, p. 243, 1904), 161° d'après Degens (*Dissert. Delft*, 1908), 203° d'après Werner (*Zeit. anorg. Chem.*, t. LXXXIII, p. 275, 1913).

balance magnétique, modèle Curie et Chéneveau, en prenant comme termes de comparaison le benzène et l'eau. Le benzène a été purifié par plusieurs cristallisations. L'eau a été distillée avec un mélange oxydant de permanganate de potassium et d'acide sulfurique, puis sur de la baryte hydratée, et enfin soumise à plusieurs congélations successives. Après ces divers traitements, sa conductivité, mesurée à l'aide de l'appareil de Kohlrausch, atteignait $0,4 \cdot 10^{-6}$.

Nous avons pris, comme valeurs respectives des coefficients d'aimantation spécifiques :

- $0,72 \cdot 10^{-6}$ pour l'eau ;
- $0,706 \cdot 10^{-6}$ pour le benzène.

Les deux étains sont faiblement paramagnétique. Le coefficient d'aimantation spécifique de l'étain provenant d'un sel stanneux a été trouvé égal à : $+ 0,236 \cdot 10^{-6}$; celui de l'étain, provenant d'un sel stannique, n'est que de $+ 0,043 \cdot 10^{-6}$.

La première valeur trouvée concorde avec celle admise généralement, et qui s'élève à $+ 0,257 \cdot 10^{-6}$ ⁽¹⁾. D'anciennes déterminations, faites par Königsberger ⁽²⁾, avaient conduit cet expérimentateur à admettre les valeurs de $+ 0,14 \cdot 10^{-6}$ pour l'étain ordinaire, et $+ 0,46 \cdot 10^{-6}$, pour l'étain déposé par voie électrolytique.

En résumé, l'aspect des dendrites d'étain provenant d'un sel stannique semblerait indiquer que cette variété possède la symétrie rhombique. L'ensemble des mesures effectuées montre que malgré cette apparence, on ne se trouve pas en présence de la variété orthorhombique déjà signalée.

⁽¹⁾ PASCAL, Sur l'additivité des propriétés magnétiques (*Conférences de la Société de Chimie physique*, 1913, p. 23).

⁽²⁾ KÖNIGSBERGER, *Wied. Ann.*, t. LXVI, p. 703, 1898.

CONCLUSION

En résumé, de l'exposé qui vient d'être fait sur les réactions de déplacement des métaux, se dégagent un certain nombre de faits nouveaux, et plusieurs conclusions importantes. Rappelons-les brièvement :

1° Après avoir indiqué une technique nouvelle pour étudier la précipitation des métaux, nous avons mis en évidence le rôle important joué dans les réactions de ce genre par les électrons, et en général par les phénomènes électriques ;

2° Nous avons montré que les réactions rythmiques ne sont pas des exceptions, et nous en avons indiqué les caractères essentiels ;

3° De l'étude des réactions de déplacement, nous avons déduit une théorie, qui permet d'expliquer dans des conditions satisfaisantes, les phénomènes de précipitation, et le fonctionnement des piles et des couples ; la cause principale réside dans la tension d'expansion des électrons du métal ;

4° En appliquant nos méthodes à divers cas particuliers, nous avons montré qu'on pouvait mettre à profit les réactions de déplacement pour caractériser microchimiquement un certain nombre de cations, et aussi pour déterminer la symétrie cristalline des métaux. Nous avons trouvé que le thallium appartient au système hexagonal. Nous avons mis enfin en évidence deux variétés d'étain.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le Polymorphisme des Métaux

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 Juillet 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

